Bestimmung der Molekülstrukturen von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin ab initio Rechnung und Elektronenbeugung an Gasen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gregor Pfafferott

aus Berlin

1984

Bestimmung der Molekülstrukturen von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin ab initio Rechnung und Elektronenbeugung an Gasen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gregor Pfafferott

aus Berlin

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	19. Juli 1984
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Oberhammer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. V. Hoffmann

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Heinz Oberhammer danke ich sehr herzlich für die Themenstellung, sein ständiges Interesse an dieser Arbeit sowie seine große Hilfsbereitschaft bei ihrer Durchführung.
Herrn Prof. Dr. James E. Boggs danke ich für die freundliche Aufnahme während meines Gastaufenthaltes in Austin / Texas. Herrn Prof. Dr. Peter Pulay danke ich für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der ab initio Rechnungen und Herrn Dr. Dines Christen für seine Hilfe bei den Rechnungen mit dem Programm Norcor. Herrn Dr. Klaus-Jürgen Ramme danke ich für die Anfertigung des Programms gplot.
Ferner ist es mir ein großes Anliegen, allen Angehörigen des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie, die durch ihre freundliche und hilfsbereite Art zu der angenehmen Atmosphäre an unserem Institut beigetragen haben, zu danken.

Abstract

Pfafferott Gregor

Bestimmung der Molekülstrukturen von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin, ab initio Rechnung und Elektronenbeugung an Gasen

Die Strukturen von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin wurden mit Hilfe von ab initio Rechnungen und für die letzten beiden Verbindungen auch mit Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Alle drei Moleküle haben C_s-Symmetrie, die Position des Substituenten am Stickstoff ist unterschiedlich: Bei Pyrrolidin axial, bei N-Chlorpyrrolidin äquatorial und axial, bei N-Methylpyrrolidin nur äquatorial. Das Auftreten von unterschiedlichen Konformationen konnte mit Hilfe von Wechselwirkungen zwischen den Methylengruppen des Fünfrings und dem freien Elektronenpaar bzw. dem jeweiligen Substituenten am Stickstoff erklärt werden.
Der Versuch für Pyrrolidin Elektronenbeugungsdaten mit Rotationskonstanten einer Mikrowellenuntersuchung zu kombinieren gelang nicht, da eine niederfrequente puckering Schwingung zu sehr störte.
Für Pyrrolidin und N-Chlorpyrrolidin wurde der genaue Verlauf des Pseudorotationspotentials ermittelt. Die Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff bei der Durchführung der ab initio Rechnungen erwies sich als unbedingt notwendig. Die Energiebarrieren zur Pseudorotation sind: E_p(Pyrrolidin) = 1.66 kcal/Mol, E_p(N-Chlorpyrrolidin) = 2.98 kcal/Mol, E_p(N-Methylpyrrolidin) = 2.85 kcal/Mol. Da für Pyrrolidin häufig freie oder fast freie Pseudorotation diskutiert wurde, ist die von uns bestimmte Energiebarriere unerwartet hoch.
Die gefundenen Strukturparameter wurden mit Daten anderer gesättigter Fünfringe und anderer N-haltiger Ringe verglichen.

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	1
1.	Problemstellung	1
2.	Zeitlicher Ablauf der Arbeiten und Gliederung der Darstellung	2
II	ALLGEMEINER TEIL	3
1.	Strukturprobleme bei gesättigten Fünfringsystemen	3
2.	Theoretische Grundlagen der ab initio Rechnungen	3
3.	Theoretische Grundlagen der Elektronenbeugung	11
4.	Kombination von Elektronenbeugungs- und ab initio Rechnungsergebnissen	13
5.	Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellendaten	14
III	EXPERIMENTELLER TEIL	16
1.	Pyrrolidin	16
a)	Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen	16

b) ab initio Rechnungen 18

- Programm, Basissatz und Wahl der inneren Koordinaten 18
- Berechnung des Verlaufs des Pseudorotationspotentials 20
- Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff 22
- Probleme eines "imbalanced" Basissatzes und weitere ab initio Rechnungen 26
- Strukturergebnisse 28

c) Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellendaten 31

- Berechnung von harmonischen Schwingungskorrekturen 31
- Versuch der Berechnung einer r_{av}-Struktur von Pyrrolidin 32

2. N-Chlorpyrrolidin 34

a) Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen 34

b) ab initio Rechnungen 34

c) Elektronenbeugung 40

- Die Probe 40
- Elektronenbeugungsaufnahme 41
- Strukturbestimmung 41
- Übernahme von Ergebnissen der ab initio Rechnungen in die Elektronenbeugungsauswertung 46

3.	N-Methylpyrrolidin	55
a)	Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen	55
b)	ab initio Rechnungen	56
c)	Elektronenbeugung	60
	- Die Probe	60
	- Elektronenbeugungsaufnahme und Strukturbestimmung	60
	- Übernahme von Ergebnissen der ab initio Rechnungen in die Elektronenbeugungsauswertung	61
	- Ergebnisse und Rechnung weiterer Modelle	62
IV	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	70
V	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN PROGRAMME	76
VI	LITERATUR	78

I EINLEITUNG

1. Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war es, die Strukturen von Pyrrolidin, N-Chlorpyrrolidin und N-Methylpyrrolidin zu ermitteln. Als Untersuchungsmethoden kamen ab initio Rechnungen und Elektronenbeugung zur Anwendung. Für das Pyrrolidin sollten Elektronenbeugungsdaten mit Mikrowellendaten gemeinsam ausgewertet werden, um so eine r_{av} - Struktur zu erhalten. Die Kombination mehrerer Strukturuntersuchungsmethoden gestattet es, Ungenauigkeiten und systematische Fehler von einzelnen Methoden zu kompensieren und eine höhere Sicherheit für die gefundenen Ergebnisse zu erhalten.
Die Durchführung der ab initio Rechnungen bietet die Möglichkeit, die relativen Energien der verschiedenen Konformationen zu berechnen und den Potentialverlauf der Pseudorotation zu ermitteln. Ferner war es interessant, bei den ab initio Rechnungen den Einfluß der Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff auf das Endergebnis zu untersuchen. Ein Vergleich der Ergebnisse für die drei untersuchten Moleküle untereinander läßt Rückschlüsse auf den Einfluß der Substituenten am Stickstoff auf die Konformation und das Pseudorotationspotential zu. Ferner ist ein Vergleich der hier gefundenen Daten mit den Strukturergebnissen anderer Fünfringe und anderer N-haltiger Ringsysteme von Interesse.

2. Zeitlicher Ablauf der Arbeiten und Gliederung der Darstellung

Zuerst wurden die Elektronenbeugungsuntersuchungen für N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin durchgeführt. Die Elektronenbeugungsuntersuchung an Pyrrolidin war bereits während der Diplomarbeit erfolgt. Die Ergebnisse dieser Elektronenbeugungsarbeiten dienten als Startdaten für die ab initio Rechnungen aller drei Moleküle. Nachdem die ab initio Ergebnisse vorlagen, wurde unter Berücksichtigung dieser Daten die Elektronenbeugungsauswertung für N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin nochmals durchgeführt. Für Pyrrolidin wurde versucht, die Elektronenbeugungsergebnisse mit Rotationskonstanten einer Mikrowellenuntersuchung zu kombinieren.

Um die Darstellung der Arbeiten übersichtlicher zu machen, werden in einem allgemeinen Teil die Strukturprobleme bei gesättigten Fünfringsystemen sowie die theoretischen Grundlagen der verwendeten Untersuchungsmethoden beschrieben. Anschließend wird im experimentellen Teil jedes untersuchte Molekül in einem eigenen Abschnitt behandelt, wobei jeweils zuerst die ab initio Rechnungen und anschließend die Elektronenbeugungsuntersuchungen beziehungsweise die Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellenuntersuchung beschrieben werden. Am Ende der Arbeit erfolgt eine abschließende Diskussion der Ergebnisse.

II ALLGEMEINER TEIL

1. Strukturprobleme bei gesättigten Fünfringen[1,2]

Pyrrolidin ist ein gesättigter Fünfring. Die Konformation fünfgliedriger Ringe wird vornehmlich durch zwei Arten von Spannungen beeinflußt: Die Baeyer-Spannung (Winkelspannung), die bestrebt ist, den Ring eben zu halten und die Pitzer-Spannung (konformative Spannung), die versucht, die Energie eines Fünfringes durch dessen Faltung zu erniedrigen.
Häufig tritt bei gesättigten Fünfringen Pseudorotation auf. Mit diesem Ausdruck wird der Effekt beschrieben, daß das Molekül nicht starr ist, sondern verschiedene Konformationen annehmen kann. Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Problem der Pseudorotation beschäftigen[3-10]. Eine mathematische Beschreibung der Pseudorotation ist mit Hilfe der Pseudorotationskoordinaten r und φ möglich, wobei φ Pseudorotationsphasenwinkel genannt wird. Abbildung 2 zeigt, wie sich mit änderndem Pseudorotationsphasenwinkel φ die Konformation des Pyrrolidins ändert. Es treten 10 verschiedene envelope Formen auf, die mit E+n bzw. E-n bezeichnet werden. E steht für Envelope, n ist die Nummer des exponierten Atoms, und + bzw. - gibt an, ob das Proton am N - in Bezug auf die Ringebene - gleich oder entgegengesetzt orientiert ist wie das exponierte Atom. Zur Nummerierung des Moleküls siehe Abbildung 1.

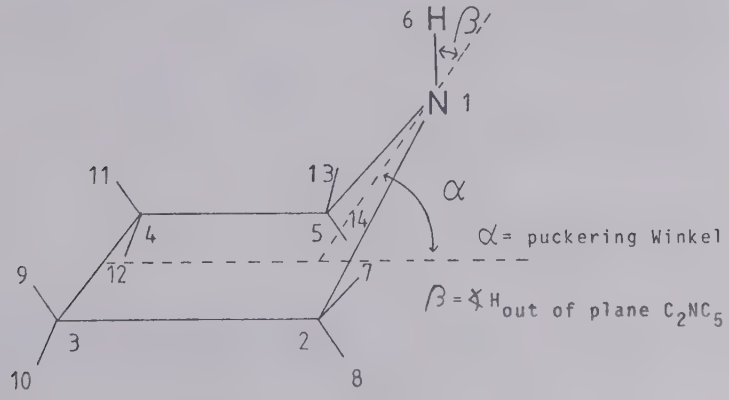


Abbildung 1 : Nummerierung der Atome des Pyrrolidins

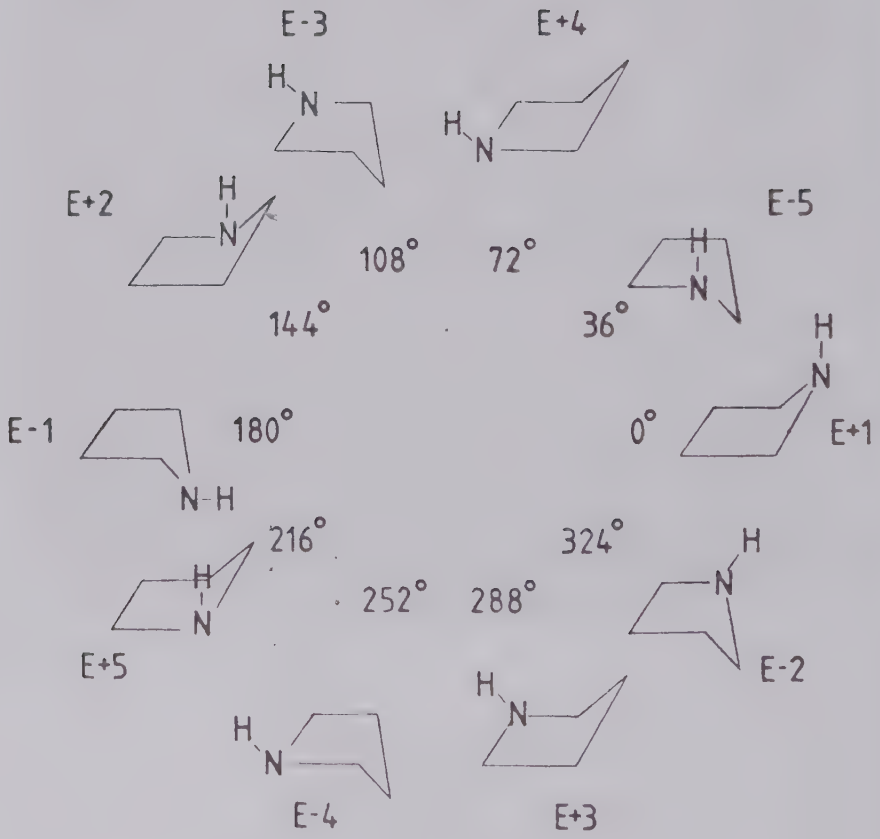


Abbildung 2 : Die verschiedenen envelope Konformationen des Pyrrolidins in Abhängigkeit vom Pseudorotationsphasenwinkel

Aus Abbildung 2 sieht man leicht, daß die Konformere E - 5 und E - 2, E + 4 und E + 3, E - 3 und E - 4 sowie E + 2 und E + 5 zueinander spiegelsymmetrisch sind. Bei Änderung von φ um 36° gelangt man von einer envelope Form zu einer anderen envelope Form. Jeweils dazwischen bei 18°, 54°, 90°, 126°, 162°, 198°, 234°, 270°, 306° und 342° liegen twist Konformationen, wobei die Konformationen bei 18° und 342° (T4), 54° und 306° (T5), 90° und 270° (T1), 126° und 234° (T2) sowie 162° und 198° (T3) zueinander spiegelsymmetrisch sind. Die Bezeichnung dieser twist Modelle sei Tm. T steht für twist und m ist die Nummer des Atoms, das auf der twist Achse liegt.

Es wurden schon Strukturen vieler gesättigter Fünfringe des Typs mittels Elektronenbeugung (EB) oder Mikrowellenspektroskopie (MW) untersucht. In Tabelle 1 ist aufgeführt, welche Konformationen für die einzelnen Moleküle gefunden wurden. Man kann die generelle Tendenz feststellen[9], daß die twist Konformation auftritt, wenn X C_{2v}-Symmetrie besitzt ($C{=}CH_2$, $C{=}O$, CF_2, SiH_2, $SiCl_2$, GeH_2, PF_3, S, Se) und daß das envelope Modell bevorzugt ist, wenn X C_s-Symmetrie hat ($CHC{\equiv}CH$, $CHC{\equiv}N$, CHCl, $N{-}C{\equiv}N$). Außerdem tritt innerhalb einer Hauptgruppe (O, S, Se oder CH_2, SiH_2, GeH_2) der Effekt auf, daß für den einfachsten Vertreter (O oder CH_2) freie oder nahezu freie Pseudorotation gefunden wird und bei den schweren Vertretern die Energiebarriere zur Pseudorotation ansteigt. Auf Grund dieser Tendenzen kann man erwarten, daß Pyrrolidin und die substituierten Pyrrolidine in der envelope Form auftreten und daß die Potentialbarriere zur Pseudorotation für Pyrrolidin niedriger als für die substituierten Pyrrolidine ist.

TABELLE 1 : Strukturen gesättigter fünfgliedriger Ringe des Typs

X	Haupt-gruppe	Punkt-gruppe	Untersuchungs-methode	Literatur
CH_2	IV	(Pseudorot.)	EB	3,11,12
CHC≡CH	IV	$C_{s\ eq} > C_{s\ ax}$	MW	13
CHC≡N	IV	$C_{s\ ax} + C_{s\ eq}$	EB / MW	14/15
CHCl	IV	$C_{s\ ax}$	EB / MW	16/17
$C{=}CH_2$	IV	C_2	MW	18
C=O	IV	C_2	EB / MW	19/20,21
CF_2	IV	C_2	MW	22,23
CCl_2	IV	(C_1?)	EB	24
SiH_2	IV	C_2	EB / MW	25,26/27
SiF_2	IV	(C_2:C_s = 2:1)	EB	28
$SiCl_2$	IV	C_2	EB	29
GeH_2	IV	C_2	MW	30
N-H	V	$C_{s\ ax}$	EB / MW	2/31
N-C≡N	V	$C_{s\ eq}$	MW	32
PF_3	V	C_2	EB	33
O	VI	(Pseudorot.?)	EB / MW	34,35/6
S	VI	C_2	EB / MW	36/37,38
$S\lesseqgtr^{O}_{O}$	VI	unklar	EB / MW	39/40
Se	VI	C_2	EB / MW	41/42,43

2. Theoretische Grundlagen der ab initio Rechnungen[44,45,46]

Ab initio Rechnungen ermöglichen die Bestimmung von Molekülstrukturen allein auf Grund theoretischer Berechnungen, wie der lateinische Name (ab initio = von Anfang an, von Grund aus) ausdrücken will. Dies ist auch der Hauptunterschied der ab initio Rechnungen zu den semiempirischen Rechnungen, die bereits bekannte experimentelle Daten berücksichtigen.

Bei der Durchführung von ab initio Rechnungen muß man die Schrödinger-Gleichung für eine Wellenfunktion von N Atomkernen und 2n Elektronen lösen. Die Einführung der Born-Oppenheimer-Näherung sowie die klassische Behandlung der Wechselwirkung der Kerne miteinander vereinfacht das Problem. Ferner vernachlässigt man die kinetische Energie der Atomkerne, das heißt, man berechnet eine r_e-Struktur. Der Energieeigenwert der Schrödinger-Gleichung wird dann nach dem Variationsverfahren durch Minimierung des Erwartungswertes für die Gesamtelektronenenergie angenähert:

$$\tilde{E}^{el} = \langle \tilde{\psi} \,|\, \hat{H}^1 \,|\, \tilde{\psi} \rangle + \langle \tilde{\psi} \,|\, \hat{H}^2 \,|\, \tilde{\psi} \rangle \qquad (2.1)$$

Hierbei beschreibt der Ein-Elektron-Hamilton-Operator die kinetische Energie der Elektronen sowie deren potentielle Energie im Feld der Atomkerne:

$$\hat{H}^1 = \sum_{i=1}^{2n} \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^{N} Z_I \, r_{Ii}^{-1} \right\}, \qquad (2.2)$$

der Zwei-Elektronen-Hamilton-Operator die Wechselwirkung der Elektronen miteinander:

$$\hat{H}^2 = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j>i}^{2n} r_{ij}^{-1} \qquad (2.3)$$

Nach Hartree läßt sich die Gesamtwellenfunktion ψ als Produkt von allen orthonormierten Orts- und Spinfunktionen aller Elektronen ϕ_i ausdrücken. Dieses einfache Hartree-Produkt erfüllt

aber nicht das Pauliprinzip. Durch Bilden einer Linearkombination aller Permutationen (Slaterdeterminante) ist es möglich, der Antisymmetriebedingung Genüge zu leisten.

Für den Ein-Elektron-Anteil in der Gesamtelektronenenergie (2.1) berechnet man somit aus den Molekülfunktionen Ψ unter Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit aller Elektronen:

$$\tilde{E}^1 = \sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i(1) \left| \hat{H}^1(1) \right| \phi_i(1) \rangle = \sum_{i=1}^{n} H_{ii} \qquad (2.4)$$

Für den Zwei-Elektronen-Anteil erhält man entsprechend:

$$\tilde{E}^2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} 2 \langle \phi_i(1)\, \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\, \phi_j(2) \rangle$$

$$- \langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \qquad (2.5)$$

Es ist zweckmäßig, die Molekülfunktion ϕ_i aus Linearkombinationen sämtlicher Atomfunktionen χ_μ aller Atome des Moleküls zusammenzusetzen:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \cdot \chi_\mu \qquad (2.6)$$

Wenn man berücksichtigt, daß die Orthonormalität der Molekülfunktionen erhalten bleiben muß, erhält man folgende Minimierungsbedingungen für die Energie:

$$G = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{1}{2} D_{\mu\nu} \cdot D_{\lambda\sigma} \cdot \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right)$$

$$- 2 \sum_{i\mu\nu} \varepsilon_i \cdot C_{\mu i}\, C_{\nu i}\, S_{\mu\nu} \equiv \text{MIN} \qquad (2.7)$$

hierbei ist $$D_{\mu\nu} = 2 \sum_{i} C^*_{\mu i}\, C_{\nu i} \quad . \qquad (2.8)$$

die Dichtematrix, $H_{\mu\nu}$ das Einelektronenintegral und

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu \mid \chi_\nu \rangle \qquad (2.9)$$

die Überlappungsmatrix. ε_i sind die Lagrangemultiplikatoren bzw. die Einelektronenenergie.

Durch Nullsetzen der Variationen von G nach einem der Koeffizienten $C_{\mu i}$ erhält man mit der Abkürzung

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu \mid \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\lambda \mid \nu\sigma \rangle \right] \qquad (2.10)$$

die Roothan-Gleichung:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}) \cdot C_{\nu i} = 0 \qquad (2.11)$$

$F_{\mu\nu}$ wird als Fockmatrix bezeichnet. Die Roothan-Gleichung hat nur dann eine sinnvolle Lösung, wenn die Säkulardeterminante Null ist:

$$\left| F_{\mu\nu} - \varepsilon \cdot S_{\mu\nu} \right| = 0 \qquad (2.12)$$

Man berechnet nun den Erwartungswert für die Energie einer gegebenen Struktur durch ein iteratives Verfahren. Mit angenommenen Koeffizienten $C_{\mu i}$ erhält man nach Gleichung (2.10) die Fockmatrix $F_{\mu i}$ und aus dieser mit Gleichung (2.12) die Energieeigenwerte ε_i. Mit Hilfe von Gleichung (2.11) kommt man zu verbesserten Koeffizienten, die man wieder in Gleichung (2.10) einsetzt. Dieses Iterationsverfahren wird so lang durchgeführt, bis es konvergiert ist. Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich dann als Summe der Energie der Elektronen (Gleichung (2.4) und (2.5)) und der potentiellen Energie der Atomkerne:

$$E = E^K + \tilde{E}^{el} \qquad (2.13)$$

Die Kraft, die auf ein beliebiges Atom im Molekül wirkt, läßt sich berechnen nach:

$$F_T = -\frac{\partial E}{\partial Q_T} = -\frac{\partial E^{k}}{\partial Q_T} - \frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial Q_T}$$

$$= \frac{\partial}{\partial Q_T} \sum_{I \neq T}^{N} \left(Z_I \, Z_T \, r_{IT}^{-1} \right) + \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial \hat{H}^{el}}{\partial Q_T} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle$$

$$+ 2 \left\langle \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial Q_T} \left| \hat{H}^{el} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle \qquad (2.14)$$

Q_T ist dabei eine Atomkoordinate.

In erster Näherung wird die Ableitung von $\tilde{\Psi}$ nach ∂Q_T Null gesetzt und man erhält die Hellman-Feynman-Kräfte:

$$F_T^{HF} = Z_T \sum_{i=1}^{2n} \left(q_i - Q_T \right) r_{riT}^{-3} - Z_T \sum_{I \neq T}^{N} \left(Q_I - Q_T \right) Z_I \, r_{IT}^{-3} \qquad (2.15)$$

Es zeigte sich jedoch, daß vor allem bei schon relativ gut optimierten Strukturen diese Kräfte oft viel zu groß sind.

Nach Pulay[47,48] berechnet man am besten die Ableitung der Wellenfunktion nach den Ortsvektoren der Wellenfunktionen nach folgender Gleichung:

$$F_\mu^{\Psi} = -\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left\langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} \left| H^1(1) \right| \nu \right\rangle$$

$$- \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} D_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma} \left[2 \left\langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} \, \nu \left| \lambda\sigma \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} \, \lambda \left| \nu\sigma \right\rangle \right] \right.$$

$$+ \sum \left(\varepsilon_i \cdot C_{\mu i} \cdot C_{\nu i} \cdot \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial q_\mu} \right) \qquad (2.16)$$

und aus dieser die Kräfte auf die Atome nach:

$$F_T = F_T^{HF} + \sum_{\mu} F_{\mu}^{\psi} \frac{\partial q_\mu}{\partial q_T} \qquad (2.17)$$

Als Ortsvektoren werden kartesische Koordinaten verwendet. F_T sind somit kartesische Kräfte, die mit Hilfe der B-Matrix auf innere Kräfte umgerechnet werden können. Zur Umrechnung auf die Änderung in den inneren Koordinaten ist eine Kraftkonstantenmatrix (F-Matrix) nötig. Da diese jedoch in der Regel nicht genau bekannt ist, führt eine Strukturverbesserung nicht direkt zur optimierten Struktur. Die Rechnung muß vielmehr mit der jeweils verbesserten Struktur so lang wiederholt werden, bis die Kräfte auf die Atome gegen Null gehen.

3. Theoretische Grundlagen der Elektronenbeugung[2,44,49,50,51,52]

Wenn ein paralleler, monochromatischer Elektronenstrahl auf ein Molekül trifft, wird er gebeugt. Bei Annahme von rein harmonischem Schwingungsverhalten der Moleküle kann man die winkelabhängige Intensität des gestreuten Elektronenstrahles nach folgender Gleichung beschreiben:

$$I_{tot}(s) = \frac{k}{R^2} \left\{ \sum_{i=1}^{n} \left(|f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} + \right. \right.$$

$$\left. \left. \sum_{i=}^{n} \sum_{j=}^{n} |f_i(s)| \cdot |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} e^{-\frac{l_{ij}^2 s^2}{2}} \right) \right.$$

$$= I_{at}(s) + I_{mol}(s) \qquad (3.1)$$

Dabei sind k eine Konstante bei konstanter Elektronengeschwindigkeit; R Abstand Streuzentrum-Detektor; n Anzahl der Atome im Molekül; $f_i(s)$ Betrag der atomaren Streuamplitude des Atoms i; $S_i(s)$ inelastischer Streuquerschnitt für Atom i; $\eta_i(s)$ Phase der atomaren Streuamplitude des Atoms i; r_{ij} Abstand zwischen Atom i und j; l_{ij} mittlere Schwingungsamplitude. Ferner gilt: $s = 4\pi / \lambda * \sin(\vartheta / 2)$, wobei λ die Wellenlänge der Elektronen und ϑ der Beugungswinkel ist.
Zur Bestimmung der Struktur eines Moleküls mittels Elektronenbeugung vergleicht man dessen experimentelle molekulare Streuintensität mit der für ein Molekülmodell berechneten molekularen Streuintensität. Es werden jedoch nicht I_{mol}^{exp} und I_{mol}^{theo} direkt miteinander verglichen, sondern man führt die sogenannte modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ein. Für die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion gilt:

$$s\,M^{theo}(s) = s\,\frac{I_{tot} - I_{at}}{I_{at}} = s\cdot\frac{I_{mol}}{I_{at}} \qquad (3.2)$$

Durch Subtraktion von I_{at} und die Quotientenbildung läßt sich der steile Intensitätsabfall von $I_{tot}^{theo}(s)$ ausgleichen, so daß $s*M^{theo}(s)$ eine um Null oszillierende Funktion ist.

Um aus der Intensitätsverteilung s*M(s) Aufschlüsse über die Abstände r_{ij} im Molekül zu erhalten, wird folgende Fourier-Sinus-Transformation durchgeführt:

$$RVF(r) = \int_0^{s_{max}} s\,M(s)\,e^{-\gamma^2 s^2}\sin(sr)\,ds \qquad (3.3)$$

RVF wird Radialverteilungsfunktion genannt. Eigentlich sollte das Integral von 0 bis ∞ gebildet werden. Da aber s*M(s) nur bis zum Wert s_{max} bekannt ist, integriert man von 0 bis s_{max}

und führt einen künstlichen Dämpfungsfaktor $e^{-\gamma^2 s^2}$ ein. Die Anpassung der Strukturparameter erfolgt durch Minimierung der Summe der Differenzen zwischen theoretischer und experimenteller modifizierter molekularer Intensitätsfunktion.

4. Kombination von Elektronenbeugungs- und ab initio Rechnungsergebnissen[44,53]

Bei der Durchführung von Elektronenbeugungsuntersuchungen gibt es eine Faustregel, die besagt, daß man etwa so viele Molekülparameter anpassen kann wie die Radialverteilungsfunktion Peaks aufweist. Deshalb macht man häufig gewisse vereinfachende Annahmen über die Struktur, um die Zahl der Parameter klein zu halten. Diese Annahmen beruhen auf Erfahrungen mit der Auswertung ähnlicher Moleküle. Dennoch ist es unbefriedigend und auch nicht ohne Gefahr, daß geometrische Parameter, die in der Radialverteilungsfunktion einander überlappende Peaks zeigen, nicht aufgelöst werden. Gerade solche Informationen, die man aus der Elektronenbeugung kaum oder nur unsicher erhält, wie zum Beispiel Unterschiede zwischen ähnlichen Bindungslängen oder Aussagen über Bindungswinkel, können jedoch aus ab initio Rechnungen mit hoher Genauigkeit erhalten werden. Da andererseits Abstände aus ab initio Rechnungen in ihren absoluten Werten falsch sein können, weil sie mit einem systematischen Fehler behaftet sind, bietet es sich an, Elektronenbeugungs- und ab initio Rechnungsergebnisse miteinander zu verknüpfen, um so die jeweiligen Schwächen der einzelnen Methode auszugleichen. Bei dieser Verknüpfung übernimmt man einige Ergebnisse der ab initio Rechnung als feste Werte für die Elektronenbeugungsauswertung. Diese Methode wurde bereits vielfach mit Erfolg verwendet. L. Schäfer hat ihr den Namen MOCED (molecular orbital constrained electron diffraction)[53] gegeben.

5. Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellendaten[44,54]

Bei der Strukturbestimmung eines Moleküls mittels Elektronenbeugung mißt man eine zeitliche und räumliche Mittelung über alle genügend besetzten Zustände dieses Moleküls. Deshalb erhält man als Ergebnis eine Struktur, die über verschiedene Zustände gemittelt wurde. Bei der mikrowellenspektroskopischen Strukturbestimmung hingegen mißt man Rotationskonstanten jeweils für einen ganz bestimmten Zustand des Moleküls. Es ist möglich, die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden miteinander zu verknüpfen - allerdings nur, wenn die intramolekularen Kräfte genau bekannt sind. Diese intramolekularen Kräfte kann man aus der Analyse von Schwingungsspektren erhalten.

Die Radialverteilungsfunktion aus der Elektronenbeugung (3.3) entspricht näherungsweise der Überlappung sämtlicher Gaußfunktionen $P_{ij}(r)$ über die innermolekularen Abstände r_{ij} und hat die gleichen Schwerpunkte wie die Funktion $P_{ij}(r) / r$. Die bei der Elektronenbeugungsauswertung erhaltene Struktur bezeichnet man als r_a-Struktur. Diese Abstände entsprechen den Schwerpunkten der Funktion $P_{ij}(r) / r$. Durch die Korrektur $r_g = r_a + l_{ij}^2 / r$ gelangt man zu den Schwerpunkten der Funktion $P_{ij}(r)$. Diese Werte (r_g-Struktur) entsprechen dem thermischen Mittel der Abstände bei der Temperatur der Elektronenbeugungsaufnahme. Der Abstand r_g hängt mit dem Equilibriumsabstand r_e auf folgende Weise zusammen:

$$r_g = r_e + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2\, r_e}$$

wobei $\langle \Delta z \rangle$ die Auslenkung parallel zu dem Abstand und $\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle / 2\, r_e$ die Auslenkung senkrecht dazu ist. Der Abstand $r = r_e + \langle \Delta z \rangle_T$ entspricht der mittleren Atomposition bei der Temperatur T. Berechnet man r_α für T = 0 Kelvin, so erhält man die r_α^o-Struktur. Die Berechnung von r_α aus r_g erfolgt mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse.

Bei der Mikrowellenspektroskopie bestimmt man effektive Rotationskonstanten, im Grundzustand A_o,B_o und C_o. Hat ein Molekül mehr als drei Strukturparameter, müssen zusätzliche Daten aus Isotopenspezies gewonnen werden. Eine Anpassung der Strukturparameter an genügend viele Rotationskonstanten wird mit r_o bezeichnet. Eine Methode der Strukturbestimmung, die die Differenzen von Trägheitsmomenten verschiedener Isotopenspezies nutzt, wird "Kraitchman-Methode" und die Struktur r_s-Struktur genannt. Eine hypothetische Gleichgewichtsstruktur (r_e) ist nur dann erhältlich, wenn das harmonische und das anharmonische Kraftfeld bekannt sind. Ist jedoch nur der harmonische Teil bekannt, kann man durch eine harmonische Korrektur zu "zero-point"-Rotationskonstanten und dadurch zu einer r_z-Struktur gelangen. Diese ist äqivalent der r_α^o-Struktur aus der Elektronenbeugung. Werden r_α^o-Beugungsdaten und B_z-Rotationskonstanten gleichzeitig verwendet, spricht man von einer $r_{average}$-Struktur.

III EXPERIMENTELLER TEIL

1. Pyrrolidin

a) Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen

Verschiedene thermodynamische Untersuchungen an Pyrrolidin[55-57] kommen zu dem Schluß, daß Pyrrolidin gefaltet ist und freie oder fast freie Pseudorotation hat. McCullough et al.[57] geben als Barriere für die Pseudorotation 300 cal/Mol an. Auf Grund von Rechnungen in Zusammenhang mit der Spannungsenergie ermittelten Pitzer und Donath[58] ein Pseudorotationspotential von 1.3 kcal/Mol, wobei das twist Modell das stabilere sein soll.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen führten zu einander widersprechenden Ergebnissen. So sagen Baldock und Katritzky[59], daß Pyrrolidin vermutlich als ein Gemisch von verschiedenen Konformeren vergleichbarer Energie existiert. Krueger und Jan[60] schlossen aus Schwingungsspektren auf ein Gemisch aus zwei Halbsesselformen, die sich in der Lage des H-Atoms am Stickstoff unterscheiden. Khoan et al.[61] berechneten die Schwingungsfrequenzen für die envelope Form mit axial und äquatorial an den Stickstoff gebundenem Wasserstoff und fanden hier nur geringe Unterschiede. Sie schreiben deshalb, daß es durchaus möglich sei, daß Pyrrolidin als ein Gemisch von äquatorialer und axialer Form existiert. Die wohl neueste schwingungsspektroskopische Untersuchung an Pyrrolidin erfolgte von G. Schrem[62]. Die Autorin geht bei der Zuordnung der Spektren von den Ergebnissen von Khoan[61] sowie den Ergebnissen unserer Elektronenbeugungsuntersuchung[2] (siehe unten) aus. Bei dieser Arbeit wurden auch FIR - Spektren aufgenommen.

Verschiedene Untersuchungen wurden mit ^{1}H - NMR an Pyrrolidin durchgeführt[63-68]. Keine Arbeitsgruppe gibt jedoch eine genaue Konformation für Pyrrolidin an. Das Pseudorotationspotential wird als so niedrig vermutet, daß es mit ^{1}H - NMR nicht beobachtbar ist[63]. Auch ^{13}C - und ^{15}N - NMR - Untersuchungen[69] brachten keine Konformationsaufschlüsse.

Rademacher und Koopmann[68] schließen auf Grund theoretischer Untersuchungen (CECAL und MINDO/2), daß Pyrrolidin als Konformerengemisch vorliegt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt W. Caminati auf Grund von MM2 Rechnungen[70]. Demnach unterscheiden sich die verschiedenen E und T Konformere nur um maximal 130 cal/Mol.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit[2] hatte ich die Molekülstruktur von Pyrrolidin mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Obwohl das envelope Modell mit axialer Stellung des Protons am Stickstoff am besten paßte, zeigten auch das äquatoriale Modell sowie zwei twist Formen gute Annäherung an die experimentellen Daten, so daß wir uns auf kein Modell mit Sicherheit festlegen konnten und auch fast ungehinderte Pseudorotation für durchaus möglich hielten.

In einer Mikrowellenuntersuchung konnte W. Caminati[31] die bestimmten Rotationskonstanten mit dem axialen Modell in Einklang bringen.

Mit Hilfe von Kern-Quadrupol-Resonanz[71] wurden die Elektronenpopulationen der Atomorbitale für die N-H-Bindung und die N-C-Bindungen berechnet. Mit Photo-Elektronen-Spektroskopie[72,73] wurden Ionisationspotentiale für Pyrrolidin bestimmt.

Ferner seien noch Arbeiten erwähnt, die sich mit der Flexibilität des Pyrrolidin-Rings in Kristallen größerer Moleküle[74,75] beschäftigen.

b) ab initio Rechnungen

- Programm, Basissatz und Wahl der inneren Koordinaten

Sämtliche ab initio Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem von P. Pulay geschriebenen Programm TEXAS[76] auf einem Cyber-Computer an der University of Texas at Austin durchgeführt.

Entsprechend der Empfehlung von P. Pulay et al.[77] wurde für Wasserstoff ein 21 und für Kohlenstoff und Stickstoff ein 4-21 Basissatz verwendet (Siehe Tabelle 2). Beim 4-21 Basissatz wird die innere Schale durch eine einzige Basisfunktion beschrieben, die als Summe von 4 Gaußfunktionen gebildet wird. Das Valenzorbital wird in einen inneren und einen äußeren Teil aufgeteilt (split valence functions), der durch 2 beziehungsweise 1 Gaußfunktion dargestellt wird. Die verwendeten Gaußfunktionen werden so gewählt, daß sie für eine Hauptschale den gleichen Exponent haben und nur die Koeffizienten für s- und p-Orbitale verschieden sind. Die Werte für den 4-21 Basissatz wurden durch Optimierung der Energie für die entsprechenden Hydride erhalten.

Die Wahl der inneren Koordinaten erfolgte entsprechend einem Vorschlag aus der bereits zitierten Veröffentlichung von P. Pulay et al.[77]. Eine direkte Eingabe der Pseudorotationskoordinaten r und φ (siehe II 1) ist beim Programm Texas nicht möglich. Vielmehr wird die Geometrie des Fünfrings mittels Kombinationen von Ringdeformationen und Kombinationen von Torsionen um die einzelnen Ringbindungen beschrieben. Es besteht jedoch folgender Zusammenhang zwischen den von uns verwendeten inneren Koordinaten für die Torsionen und den Pseudorotationskoordinaten r und φ :[81]

TABELLE 2 : Basissätze für Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff[77,78] und Chlor[79,80]

Atom	Typ	Exponent	Koeffizient für s	Koeffizient für p
H	s	5.951753	0.1680441	
		0.900989	1.	
	s	0.200192	1.	
C	s	486.9669	0.01772582	
		73.37109	0.1234779	
		16.41346	0.4338754	
		4.344984	0.5615042	
	sxyz	3.90914	1.	1.
		0.805908	- 2.525	3.67744
	sxyz	0.216909	1.	1.
N	s	671.2795	0.01759825	
		101.2017	0.1228462	
		22.69997	0.4337821	
		6.040609	0.5614182	
	sxyz	5.574	1.	1.
		1.159	- 2.753	3.629
	sxyz	0.2822	1.	1.
Cl	s	589.5518	0.1291401	
		132.5939	0.4540449	
		35.90354	0.5344394	
	sxyz	34.50608	- 0.1446912	0.1779647
		10.28647	0.2517036	0.4869998
		3.311147	0.8598204	0.4890185
	sxyz	1.7726	- 1.	1.
		0.64373	3.39436	7.6805
	sxyz	0.19652	1.	1.

$$\text{torsion} = b\,(\tau_1 + \tau_5) + a\,(\tau_2 + \tau_4) + \tau_3 = r * \sin\varphi$$

$$\text{torsion}' = (a - b)\,(\tau_4 - \tau_2) + (1 - a)\,(\tau_5 - \tau_1)$$

$$= r * \cos\varphi$$

$$r = \sqrt{\text{torsion}^2 + \text{torsion}'^2} \qquad \text{und}$$

$$\varphi = \text{arctg}\ \frac{\text{torsion}}{\text{torsion}'}$$

mit τ_i : Torsion um Bindung (i) - (i+1); $a = \cos 144^\circ$ und $b = \cos 72^\circ$.

- Berechnung des Verlaufs des Pseudorotationspotentials

Mit den aus unserer Elektronenbeugungsuntersuchung[2] erhaltenen Daten wurden ab initio Rechnungen für die beiden envelope Konformere und zwei twist Konformere durchgeführt. Beim axialen und äquatorialen Modell konnten sehr schnell Energieminima gefunden werden. Bei den twist Modellen ergaben sich jedoch Probleme, da die Rechnungen nach anfänglicher Konvergenz zu anderen Konformeren hinliefen. Dies deutete darauf hin, daß das Konformer PYT1 kein Energieminimum ist.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, den Verlauf des Pseudorotationspotentials für Pyrrolidin zu bestimmen, das heißt, die Abhängigkeit der Energie der Konformere vom Pseudorotationsphasenwinkel φ festzustellen. Wie in Abschnitt (II 1) bereits ausgeführt, nimmt Pyrrolidin während eines vollen Pseudorotationsumlaufes 10 verschiedene envelope und 10 verschiedene twist Formen an, wobei man aber aus Symmetriegründen nur Rechnungen für 6 envelope und 5 twist Konformere ausführen muß. Die Startmodelle für die verschiedenen envelope und twist Konformere wurden mit Hilfe von Displacement-Rechnungen (eine Option im Programm TEXAS) erhalten. Diese Rechnungen gestatten

es, bei in kartesischen Koordinaten gegebener Geometrie und gegebener Definition der inneren Koordinaten die kartesischen Koordinaten einer neuen Geometrie zu berechnen, die durch neue innere Koordinaten definiert ist. Dabei können maximal 12 innere Koordinaten verändert werden. Wie bereits ausgeführt gilt zwischen den inneren Koordinaten für die Ringtorsionen und den Pseudorotationskoordinaten r und φ des Pyrrolidins der Zusammenhang torsion = r * sin φ und torsion' = r * cos φ. Da der Zahlenwert für r immer im Bereich von etwa 1.1 liegt, kann man die Startgeometrie für ein Konformer in der Nähe eines gewünschten Winkels (z.B. $\varphi = 36^{\circ}$) erhalten, indem man in der Displacement-Rechnung die beiden inneren Koordinaten für Torsionen so ändert, daß gilt: torsion = 1.1 * sin φ (= 1.1 * sin 36°) und torsion' = 1.1 * cos φ (= 1.1 * cos 36°). Für die so erhaltenen Startgeometrien wird dann jeweils die Struktur nach der Methode der ab initio Rechnungen optimiert. Da die Änderungen der inneren Koordinaten während einer Displacement-Rechnung nicht zu groß sein sollten, wurden nur Winkeländerungen von 18° oder 36° gerechnet und dann die Geometrien voll optimiert, bevor mit der Berechnung eines neuen Punktes auf der Pseudorotationspotentialkurve begonnen wurde. Falls dieser Punkt keinem Minimum entsprach, wurde eine der beiden Torsionen festgehalten, und zwar für $0^{\circ} < \varphi < 45^{\circ}$ und $135^{\circ} < \varphi < 225^{\circ}$ und $315^{\circ} < \varphi < 360^{\circ}$ torsion und für alle anderen φ - Werte torsion'. Auf diese Weise war es möglich, beliebige Punkte auf der Kurve E = f (φ) zu berechnen[81]. Prinzipiell wäre es besser, den Pseudorotationsphasenwinkel φ selbst festzuhalten, denn der genaue Verlauf des Energieminimums hängt mit Ausnahme der stationären Punkte von der festgehaltenen Koordinate ab. Unser Energieprofil kann deshalb leicht von dem Energieprofil abweichen, das man erhalten würde, wenn man den Pseudorotationsphasenwinkel festhält. Insbesondere an den Stellen, wo die festgehaltene Variable wechselt (45°, 135°, 225° und 315°), ist es theoretisch möglich, daß das Energieprofil eine Unstetigkeit aufweist. Allerdings haben wir einen solchen Effekt nicht beobachtet und sind zuversichtlich, daß unser Energieprofil ein gutes Modell für die Pseudorotationsbewegung

ist[81]. In Tabelle 3 und Abbildung 3 ist das bei den oben beschriebenen Rechnungen erhaltene Ergebnis dargestellt.

- Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff

Von anderen ab initio Rechnungen ist bekannt, daß der Einfluß des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die Molekülgeometrie und -energie nicht ausreichend berücksichtigt wird, wenn man den Basissatz nicht durch Polarisationsfunktionen ergänzt[82]. Der Ausdruck Polarisationsfunktionen kommt daher, daß durch diese Funktionen die unsymmetrische Ladungsverteilung um einen Kern infolge von Polarisationseffekten beschrieben werden kann. Für die Atome der ersten Achterperiode - Lithium bis Fluor - übernehmen Funktionen des d-Typs die Rolle der Polarisationsfunktionen. Die beim Programm TEXAS verwendeten Funktionen des d-Typs werden aus einfachen s- und p-Gaußfunktionen gebildet. Dies hat den Vorteil, daß die Berechnung von Integralen für diese Funktionen relativ einfach ist. Wenn der Basissatz in Hinblick auf s-Funktionen nicht gesättigt ist, muß man an Stelle von fünf d-Funktionen sechs d-Funktionen verwenden, um ein Mischen von s- und d-Funktionen, das die Besetzung der d-Funktionen beeinflussen könnte, zu verhindern. Als Exponent für die sechs 3d-Funktionen wurde der Wert 0.8 vorgeschlagen[83].

Um den Einfluß dieser Polarisationsfunktionen am Stickstoff auf die Ergebnisse für das Pseudorotationspotential des Pyrrolidins festzustellen, wurden sämtliche Rechnungen nochmals mit Verwendung dieser Funktionen durchgeführt. Hierbei dienten die Ergebnisse der Rechnungen ohne Polarisationsfunktionen am Stickstoff als Startwerte. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3 und in Abbildung 4 dargestellt. Ein Vergleich von Abbildung 3 mit Abbildung 4 zeigt, daß die Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff die Ergebnisse für das Pseudorotationspotential des Pyrrolidins sehr stark verändert. Ohne Polarisationsfunktionen am Stickstoff zeigt die Pseudo-

TABELLE 3 : Energien [kcal/Mol] für verschiedene Pyrrolidin Modelle als Funktion des Pseudorotationsphasenwinkels φ

φ[°] ≙ Modell		ohne Pol.-Funktionen φ[°]	Energie	mit Pol.-Funktionen φ[°]	Energie
180	PY E-1	180.0	- 132214.782	180.0	- 132230.630
198	PY T3	196.7	- 132214.823	195.3	- 132230.550
216	PY E+5	214.4	- 132214.931	210.6	- 132230.347
234	PY T2	235.2	- 132215.059	236.3	- 132230.005
252	PY E-4	254.1	- 132215.006	254.5	- 132229.939
270	PY T1	270.0	- 132214.819	270.0	- 132230.074
288	PY E+3	290.7	- 132214.609	290.5	- 132230.497
306	PY T5	308.6	- 132214.583	308.4	- 132230.938
324	PY E-2	324.8	- 132214.626	327.1	- 132231.361
342	PY T4	340.9	- 132214.657	341.8	- 132231.540
360	PY E+1	360.0	- 132214.661	360.0	- 132231.602

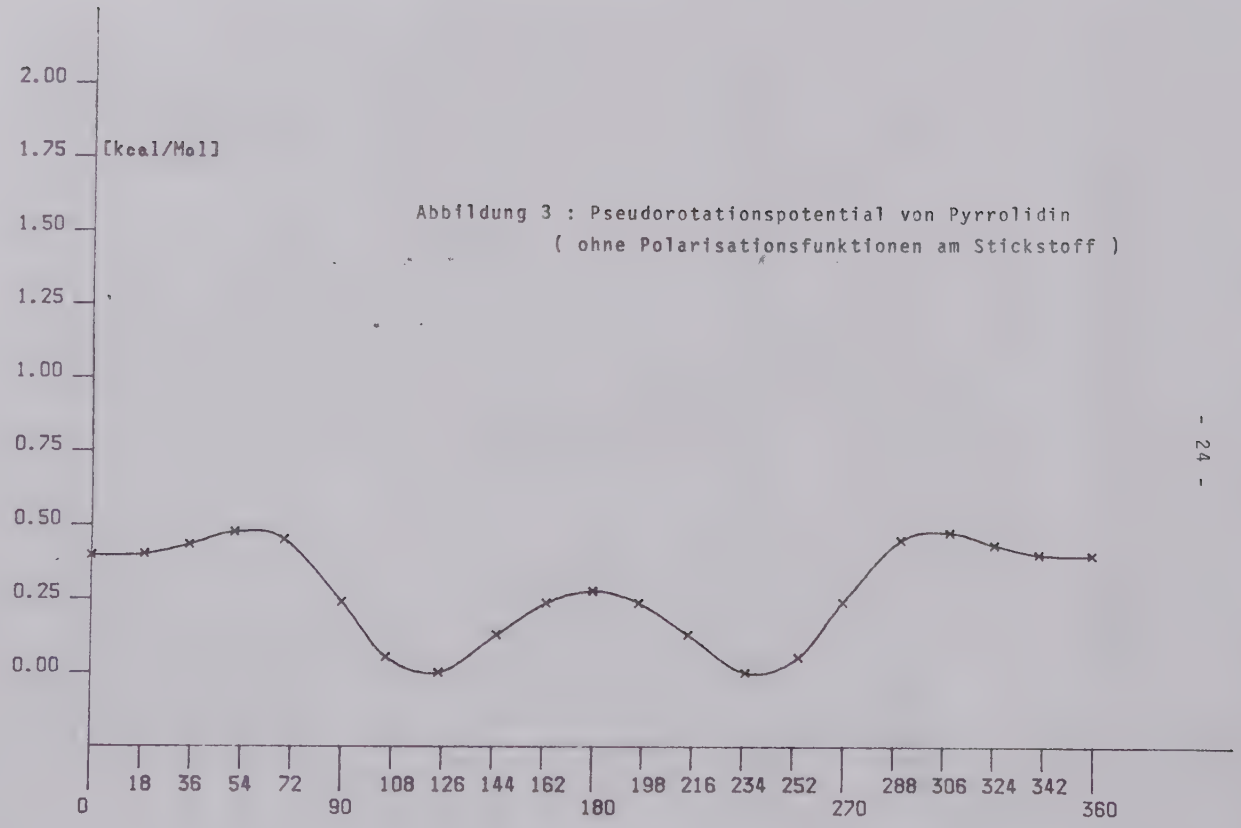


Abbildung 3 : Pseudorotationspotential von Pyrrolidin
(ohne Polarisationsfunktionen am Stickstoff)

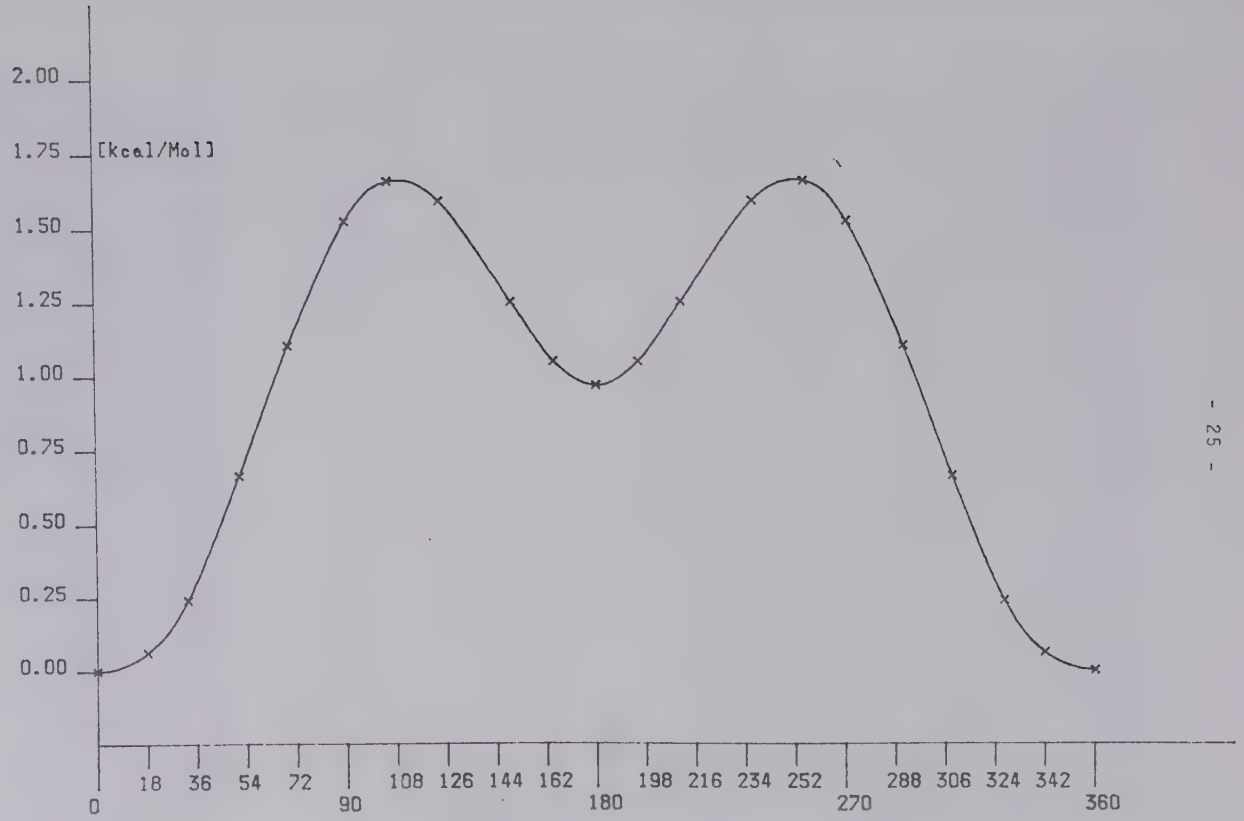


Abbildung 4 : Pseudorotationspotential von Pyrrolidin (mit Polarisationsfunktionen am Stickstoff)

rotationspotentialfunktion bei $\varphi = 0^{o}$, $\varphi = 124.9^{o}$, $\varphi = 235.1^{o}$ und $\varphi = 360^{o}$ Minima entsprechend den Modellen PY E+1 und PY T2. Maxima findet man für $\varphi = 51.4^{o}$, $\varphi = 180^{o}$ und $\varphi = 308.6^{o}$ entsprechend den Modellen PY T5 und PY E-1. Das lokale Maximum bei PY E-1 liegt um 121 cal tiefer als das lokale Minimum bei PY E+1, beide Modelle liegen in ihren Energiewerten zwischen dem Minimum bei PY T2 und dem Maximum bei PY T5. Für die Rechnungen mit Polarisationsfunktionen am Stickstoff hingegen findet man sowohl für das Modell PY E+1 als auch für das Modell PY E-1 Minima, wobei das axiale Modell um 972 cal stabiler als das äquatoriale Modell ist. Die Maxima der Funktion liegen bei $\varphi = 105.5^{o}$ und $\varphi = 254.5^{o}$ entsprechend den Modellen PY E-3 und PY E-4 und sind um 1663 cal instabiler als das Modell PY E+1 und um 691 cal instabiler als das Modell PY E-1. Einen ähnlich starken Einfluß der Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff auf die Energie verschiedener Konformere eines Moleküls hat auch M. G. Kim[45] bei ihren ab initio Rechnungen für 3-Pyrrolin gefunden, wo bei Rechnungen mit dem 4-21 Basissatz das äquatoriale Modell um 170 cal stabiler als das axiale Modell, bei Rechnung mit dem 4-21 N^{*} Basissatz jedoch das axiale Modell um 770 cal stabiler als das äquatoriale Modell ist.

- Probleme eines imbalanced Basissatzes und weitere ab initio Rechnungen

Die Verwendung eines imbalanced Basissatzes, das heißt die Verwendung von Polarisationsfunktionen nur am Stickstoff, kann unter Umständen Probleme mit sich bringen und zu falschen Ergebnissen führen. Prinzipiell wäre es daher wünschenswert, die Basis für alle Atome zu erweitern, das heißt: Hinzunahme von d-Funktionen für Stickstoff und alle Kohlenstoffatome und von p-Funktionen für alle H-Atome. Hierdurch würde jedoch die benötigte Rechenzeit derart ansteigen, daß dieser Aufwand kaum zu

vertreten wäre. Als Ausgleich dafür wurde für die beiden Energieminima und das Energiemaximum Rechnungen mit zwei Sätzen von d-Funktionen am Stickstoff durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

TABELLE 4 : Einfluß des Basissatzes auf die Energie [kcal/Mol] verschiedener Pyrrolidin Modelle

MODELL / BASISSATZ	PY E+1	PY E-1	PY E-3
4 - 21	- 132214.661	- 132214.782	- 132215.006
4 - 21 N*	- 132231.602	- 132230.630	- 132229.939
4 - 21 N**	- 132237.824	- 132236.634	- 132236.184

Es trat keine grundsätzliche Veränderung beim Übergang von Rechnungen mit einem Satz von Polarisationsfunktionen am Stickstoff zu Rechnungen mit zwei Sätzen von Polarisationsfunktionen am Stickstoff auf. Wir gehen deshalb davon aus, daß eine weitere Vergrößerung des Basissatzes keine prinzipiellen Veränderungen mehr bringen würde.

Zur gleichen Zeit, als wir in Austin die ab initio Rechnungen für Pyrrolidin durchführten, hat W. Caminati an der Universität Bologna eine mikrowellenspektroskopische Untersuchung an Pyrrolidin vorgenommen. Mit Dr. Caminati war ein Austausch der Daten vereinbart worden. Als vorläufiges Ergebnis fand er eine Struktur, die im Prinzip unserem PY E+1 Modell entsprach, wobei jedoch noch ein twist Winkel $\tau = 3^{\circ}$ eingeführt wurde, um eine geringe Abweichung der r_s-Koordinate des Aminoprotons

aus der Symmetrieebene ($|b| = 0.15$ Å) zu erklären. Zur Überprüfung dieser Aussage führten wir ab initio Rechnungen auch für dieses von W. Caminati vorgeschlagene Modell durch. Die gefundene Energie dieses Modells ist bei Rechnung ohne Polarisationsfunktionen am Stickstoff mit der Energie unseres Modells PY E+1 identisch, bei Rechnung mit Polarisationsfunktionen am Stickstoff ist Caminatis Modell um 9 cal/Mol ungünstiger als unseres. Energetisch gesehen hat die leichte twist Drehung also keinen Vorteil gebracht. Die Mikrowellenuntersuchungen sind inzwischen abgeschlossen[31], und das leicht getwistete Modell ist fallengelassen worden. Die oben erwähnte Abweichung des Aminoprotons aus der Symmetrieebene wird nunmehr als Schwingungseffekt interpretiert.

- Strukturergebnisse

Tabelle 5 gibt die geometrischen Parameter für die Modelle PY E+1 und PY E-1 jeweils mit und ohne Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff wieder. Der Effekt, daß beim Übergang von Rechnungen ohne zu Rechnungen mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff der CN-Abstand abnimmt und der NH-Abstand zunimmt, sowie die puckering Winkel α und die Winkel β anwachsen, wurde auch von M. Kim bei ihren ab initio Rechnungen für das axiale Modell des 3-Pyrrolins gefunden[45].

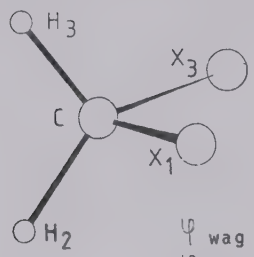
Die Ergebnisse aus Tabelle 5 zeigen, daß unsere Annahme, bei der Auswertung der Elektronenbeugung[7] die Abstände r (C_2-C_3) und r (C_3-C_4) gleichzusetzen, zumindest für das axiale Modell voll berechtigt waren. Auch das Gleichsetzen aller CH-Abstände war mit Ausnahme von r (C_2-H_8) für das Modell PY E-1 gerechtfertigt. Die vermutete lokale C_{2v} - Symmetrie der CH_2-Gruppe ist beim Atom C_2 des Modells PY E+1 leicht gestört, in allen anderen Fällen jedoch recht gut erhalten.

TABELLE 5 : Geometrische Parameter für die Pyrrolidin Konformere PY E+1 und PY E-1 auf Grund von ab initio Rechnungen ohne und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff (Abstände in Å, Winkel in ^{o})

Parameter	PY E+1 (ohne)	PY E+1 (mit)	PY E-1 (ohne)	PY E-1 (mit)
r (C_2=N)	1.484	1.476	1.477	1.474
r (C_2-C_3)	1.559	1.559	1.550	1.551
r (C_3-C_4)	1.562	1.559	1.564	1.562
r (N-H_6)	1.005	1.013	1.002	1.010
r (C_2-H_7)	1.080	1.081	1.080	1.082
r (C_2-H_8)	1.081	1.083	1.089	1.089
r (C_3-H_9)	1.082	1.082	1.080	1.080
r (C_3-H_{10})	1.081	1.081	1.081	1.081
$\sphericalangle$(C_2NC_5)	104.7	103.4	106.6	104.2
$\sphericalangle$(NC_2C_3)	106.3	107.0	102.6	102.9
$\sphericalangle$($C_2C_3C_4$)	104.7	104.1	105.1	104.3
$\sphericalangle\alpha$	35.6	36.7	42.3	45.5
$\sphericalangle\beta$	53.9	62.2	45.5	56.2
$\sphericalangle$(C_2NH_6)	111.1	106.8	114.7	110.0
$\sphericalangle$($H_7C_2H_8$)	108.4	108.1	108.6	108.5
φ_{wag} (*)	- 2.3	- 2.3	0.2	0.4
φ_{rock} (*)	2.6	2.8	0.3	0.4
φ_{twist} (*)	- 0.1	- 0.2	- 2.2	- 2.4
$\sphericalangle$($H_9C_3H_{10}$)	107.8	107.8	108.3	108.3
φ_{wag} (*)	- 0.2	- 0.3	- 0.3	- 0.4
φ_{rock} (*)	- 1.4	- 1.4	- 1.7	- 1.7
φ_{twist} (*)	0.3	0.2	0.3	0.3
q (**)	0.35	0.36	0.40	0.44

Tabelle 5 Fortsetzung :

(*)



$$\alpha_{i,k} = \sphericalangle X_i C H_k$$

$$\varphi_{wag} = 1/2\ (\alpha_{1,2} + \alpha_{1,3}) - (\alpha_{3,2} + \alpha_{3,3})$$
$$\varphi_{rock} = 1/2\ (\alpha_{1,2} + \alpha_{3,2}) - (\alpha_{1,3} + \alpha_{3,3})$$
$$\varphi_{twist} = 1/2\ (\alpha_{1,2} - \alpha_{3,2}) - (\alpha_{1,3} - \alpha_{3,3})$$

(**) Zur Definition der Pseudorotationkoordinate q : Wenn z_i die senkrechte Verschiebung des i-ten Ringatoms zur Ebene des ungefalteten Rings ist, gilt nach[3]

$$z_i = \sqrt{2/5}\ q * \cos 2\ (\ 2\pi i/5 + \varphi\ )$$

Nicht unerwähnt bleiben soll, daß von D. Cremer ebenfalls ab initio Rechnungen für Pyrrolidin durchgeführt wurden (noch unveröffentlicht)[84]. Da Cremer jedoch nicht alle Strukturparameter optimiert, was unserer Ansicht nach bei solchen Systemen notwendig ist, sind seine und unsere Ergebnisse schlecht miteinander vergleichbar.

c) Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellendaten

- Berechnung von harmonischen Schwingungskorrekturen

Wenn man Ergebnisse der Elektronenbeugung und Ergebnisse der Mikrowellenspektroskopie für eine gemeinsame Anpassung verwenden will, müssen die experimentellen Elektronenbeugungsdaten und die Rotationskonstanten um die harmonischen Schwingungseffekte korrigiert werden, damit die Daten eine gemeinsame Basis haben. Die Berechnung der Schwingungskorrekturen wurde mit Hilfe des Programms Norcor vorgenommen. Die dabei verwendeten Schwingungsfrequenzen von Pyrrolidin wurden aus der Dissertation von G. Schrem[62] übernommen. Bei der Rechnung des Programms Norcor traten zwei Schwierigkeiten auf: Das Programm ist zwar für viele Molekülstrukturen geeignet aber nicht für gefaltete Fünfringe. Es wurden deshalb die Schwingungskorrekturen für eine ebene Pyrrolidin Struktur berechnet und dann für den gefalteten Ring übernommen. Wir gingen dabei davon aus, daß der hierdurch gemachte Fehler bei den Korrekturgrößen nicht zu groß ist. Das zweite Problem war, daß das Verfahren zur Berechnung der harmonischen Korrekturen nur für Schwingungen mit kleinen Amplituden gültig ist. Eine der beiden Ringschwingungen des Pyrrolidins, die puckering Schwingung, ist jedoch sehr niederfrequent (ν = 65 cm^{-1}) und besitzt eine sehr große Amplitude. Dies bewirkt, daß ein Teil der Schwingungskorrekturen falsch berechnet wird. Die gleiche Erscheinung findet man bei Molekülen, die Torsionen um Einfachbindungen zeigen[85]. Hierbei kann man das Problem lösen, indem man das Programm Norcor zweimal rechnet, einmal mit und einmal ohne diese Torsion. Für alle Bewegungen, die von der Torsion nicht beeinflußt werden, nimmt man die Korrekturen aus der Rechnung ohne Torsion, für die Größen, die durch die Torsion beeinflußt werden, nimmt man die Ergebnisse der Norcor-Rechnung mit Torsion. Dieses Verfahren wurde schon mehrfach verwendet und hat sich als brauchbar erwiesen[85]. Analog wurden daher zwei Norcor-Rechnungen für Pyrrolidin durchgeführt, einmal mit und einmal ohne puckering

Schwingung. Für die direkt gebundenen Abstände und die kurzen ungebundenen Abstände (1,3-Abstände) wurden die Ergebnisse für die Rechnung ohne puckering genommen, für die anderen Abstände die Ergebnisse der Rechnung mit puckering verwendet. Für die Korrektur der Rotationskonstanten wurde das Ergebnis der Korrektur mit puckering herangezogen. Hierbei zeigte sich die Problematik dieses Vorgehens besonders deutlich, da sich die aus den beiden Norcor-Rechnungen erhaltenen Korrekturwerte teilweise nicht nur in der Größe, sondern auch im Vorzeichen unterschieden (siehe Tabelle 6).

TABELLE 6 : Experimentelle Rotationskonstanten von Pyrrolidin und ihre Schwingungskorrekturen

Rotationskonstante [MHz] (aus MW-Spektrum[31])	Korrektur [MHz] (mit puckering)	Korrektur [MHz] (ohne puckering)
A_o : 6834.536	+ 12.182	- 9.770
B_o : 6677.844	+ 12.799	- 7.789
C_o : 3888.063	- 0.036	- 1.720

- Versuch der Berechnung der r_{av} - Struktur von Pyrrolidin

Die gemeinsame Anpassung von Elektronenbeugungsdaten und Mikrowellendaten wurde mit dem Programm RAV 16 versucht. Als Eingabedaten wurden die Strukturdaten unserer Elektronenbeugungsuntersuchung für das Modell PY E+1 (axial)[2], die mit dem Pro-

gramm Norcor erhaltenen harmonischen Schwingungskorrekturen und Korrekturen der Rotationskonstanten sowie die von W. Caminati mikrowellenspektroskopisch bestimmten Rotationskonstanten[31] verwendet.

Mit den aus der Elektronenbeugung erhaltenen Parametern muß Pyrrolidin ein B-Spektrum haben, das gefundene Mikrowellenspektrum war jedoch ein A-Spektrum. Ändert man bei den Eingabedaten den Winkel (CNC) um die in der Elektronenbeugungsauswertung angegebene Fehlergrenze von 105.2^{o} auf 103.7^{o}, so erhält man eine Vertauschung der Achsen im Schwerpunktsystem und ein A-Spektrum. Die Anpassungsrechnung führte jedoch dazu, daß die Winkel (HCH) und der Winkel β zu unvernünftigen Werten geschoben wurden (von 106.0^{o} nach 98.0^{o} und von 57.3^{o} nach 44.5^{o}). Auch die Einführung der bei den ab initio Rechnungen erhaltenen Werte für φ_{rock} und φ_{wag} (siehe Tabelle 5) brachte hierbei keine Verbesserung. Es wurden deshalb die Winkel (HCH) und β bei der Anpassung festgehalten. Somit war es möglich, die Rotationskonstanten bis auf Abweichungen von $\Delta A = -7$ MHz, $\Delta B = -28$ MHz und $\Delta C = -28$ MHz an die korrigierten experimentellen Werte anzupassen (Δ = Rot.konstante$_{exp.\,kor.}$ - Rot.konstante$_{Anpass.}$). Die Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion verschlechtert sich dabei.

Von weiteren Versuchen, eine bessere Anpassung zu erhalten, wurde abgesehen, da für diese Rechnungen bereits so viele mit starken Unsicherheiten behaftete Annahmen gemacht werden mußten, daß selbst ein gutes Ergebnis nur sehr geringe Beweiskraft hätte. Durch die oben beschriebenen Rechnungen war es aber auf jeden Fall möglich zu zeigen, daß zwischen den Elektronenbeugungs- und den Mikrowellenergebnissen kein Widerspruch besteht.

2. N-Chlorpyrrolidin

a) Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen

Es wurden bisher nur wenige Arbeiten über Struktureigenschaften von N-Chlorpyrrolidin durchgeführt. Erwähnenswert erscheint eine Arbeit von Lambert et al.[86]. Diese Gruppe nahm mit Hilfe temperaturabhängiger ^1H - NMR Messungen Untersuchungen über die Inversion am Stickstoff vor. Die Aktivierungsenergie für diese Inversion wurde zu E_a = 13.8 kcal/Mol bestimmt. Es wurde geschätzt, daß die Energiebarriere der Pseudorotation kleiner als 5 kcal/Mol sei.

Interessanter sind die IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen von N. D. Chizhikova et al.[87]. Die Autoren fanden, daß N-Chlorpyrrolidin im festen Zustand nur in der äquatrorialen Konformation vorliegt. In der flüssigen Phase finden sie jedoch ein Gemisch aus axialer und äquatorialer Form. Der Enthalpieunterschied zwischen beiden Konformeren wurde zu ΔH_{ae} = 40 - 50 cal/Mol (bei 0^o C) bestimmt, was einem Verhältnis von ax : eq $\approx$ 1 : 1, entspricht.

b) ab initio Rechnungen

Für die Durchführung der ab initio Rechnungen beim N-Chlorpyrrolidin gilt grundsätzlich das gleiche wie für Pyrrolidin. Als Basissatz für Chlor nahmen wir den von H. Oberhammer[79] abgeleiteten 3-3-21 Basissatz (siehe Tabelle 2). Für Stickstoff und Chlor wurden Polarisationsfunktionen verwendet.

Als Ausgangsmodelle für die ab initio Berechnungen dienten die vorläufigen Ergebnisse der Elektronenbeugungsauswertung (siehe dort). Für die envelope Form mit äquatorialer Stellung des

Chlors am Stickstoff erwies sich das Startmodell als geeignet, und die Rechnungen konvergierten. Für die envelope Form mit axialer Stellung des Chlors am Stickstoff trat jedoch bei dem gewählten Startmodell keine Konvergenz auf. Deshalb wurde ein zweiter Startversuch unternommen, wobei diesmal das Endergebnis der ab initio Rechnung für das äquatoriale Modell als Startmodell verwendet wurde, nachdem die N-Cl-Gruppe an der Ebene C_2NC_5 von der äquatorialen Position in die axiale Position gespiegelt worden war. Auch dieses Startmodell führte nicht zur erhofften Konvergenz. Ein dritter Versuch brachte schließlich die gewünschte Lösung. Hierbei wurde das Endergebnis der ab initio Rechnung für Pyrrolidin mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff als Startmodell verwendet, wobei die N-H-Gruppe gegen die N-Cl-Gruppe ausgetauscht wurde (Displacement-Rechnung). Als N-Cl-Bindungslänge wurde ein Abstand nahe dem Endergebnis aus der ab initio Rechnung für das äquatoriale Modell des N-Chlorpyrrolidins gewählt.

Bei der Ermittlung des Potentials der Pseudorotation, das heißt der Abhängigkeit der Gesamtenergie des Moleküls vom Pseudorotationsphasenwinkel φ, wurde auf die gleiche Weise wie beim Pyrrolidin vorgegangen (siehe dort). Als Startmodelle für die verschiedenen Rechnungen dienten die Endergebnisse der entsprechenden ab initio Rechnungen für Pyrrolidin mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff, wobei wiederum N-H durch N-Cl ersetzt wurde.

Qualitativ sieht der Verlauf des Potentials der Pseudorotation für N-Chlorpyrrolidin ähnlich aus wie für Pyrrolidin (siehe Abbildung 5). Bei $\varphi = 0^{\circ}$ bzw. $\varphi = 360^{\circ}$ und $\varphi = 180^{\circ}$ treten Minima auf, entsprechend den beiden envelope Modellen mit axialer (ClPY E+1) und äquatorialer (ClPY E-1) Stellung des Chlors am Stickstoff. Die Maxima in der Funktion $E = f(\varphi)$ finden wir bei $\varphi = 90^{\circ}$ und $\varphi = 270^{\circ}$ entsprechend dem getwisteten Modell ClPY T1. Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

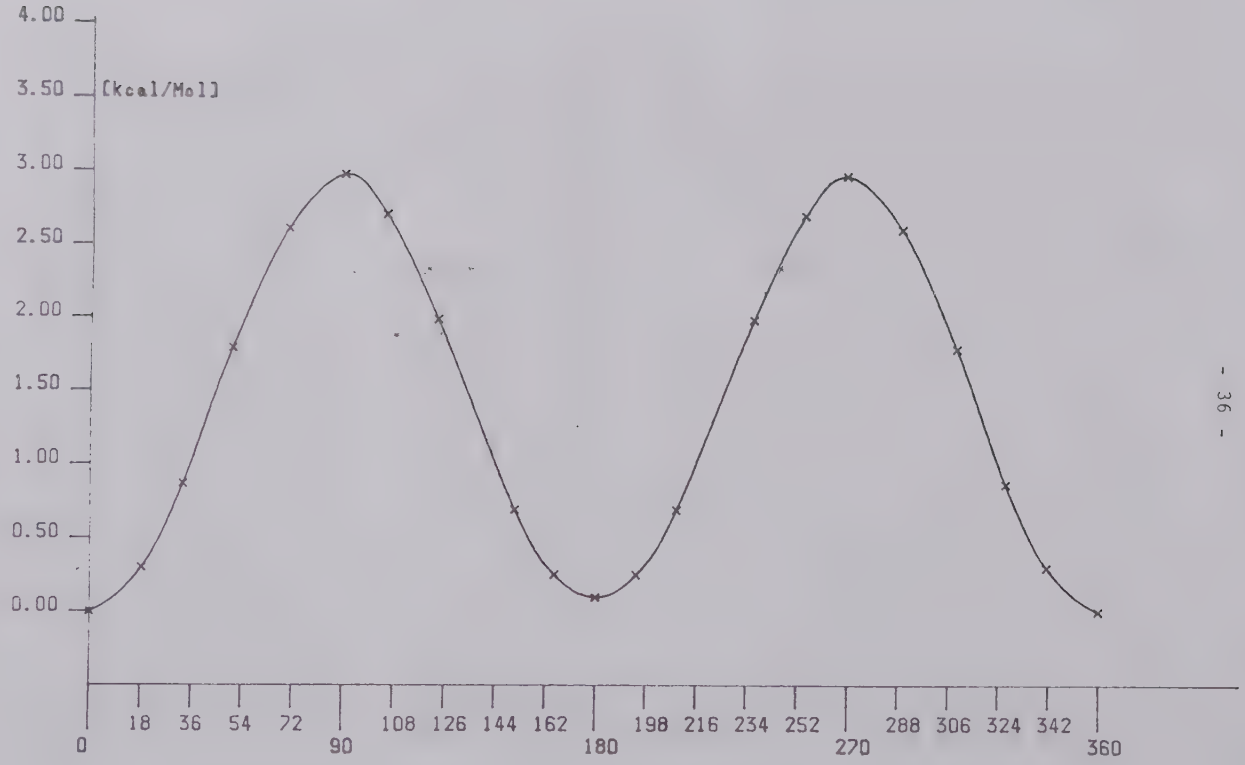


Abbildung 5 : Pseudorotationspotential von N-Chlorpyrrolidin

TABELLE 7 : Gesamtenergie von N-Chlorpyrrolidin als Funktion des Pseudorotationsphasenwinkels φ

MODELL	φ [°]	ENERGIE [kcal/Mol]
C1PY E-1	180.0	- 417253.021
C1PY T3	194.7	- 417252.870
C1PY E+5	208.9	- 417252.430
C1PY T2	236.6	- 417251.139
C1PY E-4	254.9	- 417250.421
C1PY T1	270.0	- 417250.145
C1PY E+3	290.0	- 417250.515
C1PY T5	309.6	- 417251.334
C1PY E-2	327.1	- 417252.255
C1PY T4	341.7	- 417252.823
C1PY E+1	360.0	- 417253.121

Auf Grund der ab initio Ergebnisse ist das axiale Modell um 100 cal/Mol stabiler als das äquatoriale Modell. Das entspricht einem Besetzungsverhältnis $N_{ax} : N_{eq} = 54.3 : 45.7$ (bei T = 290 K). Dies steht in Übereinstimmung mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von N. D. Chizhikova et al.[87]. Die Autoren hatten für N-Chlorpyrrolidin ein Gemisch aus den zwei beschriebenen envelope Konformeren angenommen. Das Maximum der Pseudorotationspotentialfunktion ist um 2976 cal/Mol instabiler als das axiale und um 2876 cal/Mol instabiler als das äquatoriale Modell.

Tabelle 8 zeigt die ab initio Strukturergebnisse für die Modelle ClPY E+1 (axial) und ClPY E-1 (äquatorial). Bei einigen Parametern treten starke Unterschiede zwischen den beiden Modellen auf. So beträgt der puckering Winkel α beim axialen Modell 36.4^{o} und beim äquatorialen Modell 47.6^{o}, was einen Unterschied von 11.2^{o} bedeutet. Der C_2NCl - Winkel ist beim axialen Konformer um 2.5^{o} kleiner als beim äquatorialen Modell. Bei den Abständen fällt besonders auf, daß die axiale N-Cl-Bindung um 0.023 Å länger als die äquatoriale N-Cl-Bindung ist. Für die CC - Bindungslängen gilt, daß der Abstand C_3-C_4 beim axialen Modell um 0.007 Å länger als der Abstand C_2-C_3 ist. Für das äquatoriale Modell beträgt derselbe Unterschied 0.018 Å. Die Symmetrie der CH_2 - Gruppe am Atom C_2 ist beim axialen Modell stärker verzerrt als beim äquatorialen Modell, wie man an den entsprechenden Winkeln φ_{wag}, φ_{rock} und φ_{twist} sehen kann. Die Verzerrung der CH_2 - Gruppe am Atom C_3 ist bei beiden Konformeren annähernd gleich gering.

TABELLE 8 : ab initio Struktur von N-Chlorpyrrolidin, geometrische Parameter (in Å und °) der Konformere ClPY E+1 (axial) und ClPY E-1 (äquatorial)

	Parameter	ClPY E+1	ClPY E-1
	r (C_2-N)	1.483	1.479
	r (C_2-C_3)	1.553	1.548
	r (C_3-C_4)	1.560	1.566
	r (N-Cl)	1.763	1.740
	r (C_2-H_7)	1.077	1.079
	r (C_2-H_8)	1.084	1.085
	r (C_3-H_9)	1.080	1.080
	r (C_3-H_{10})	1.081	1.080
Ring	$\sphericalangle(C_2NC_5)$	102.9	104.5
	$\sphericalangle(NC_2C_3)$	107.2	101.7
	$\sphericalangle(C_2C_3C_4)$	104.2	104.5
	$\sphericalangle\alpha$	36.4	47.6
	$\sphericalangle\beta$	60.1	54.9
	$\sphericalangle(C_2NCl)$	108.1	110.6
CH_2-Gruppe am Atom C_2	$\sphericalangle(H_7C_2H_8)$	108.8	109.3
	φ_{wag}	- 4.5	- 1.6
	φ_{rock}	4.4	0.5
	φ_{twist}	0.7	- 2.1
CH_2-Gruppe am Atom C_3	$\sphericalangle(H_9C_3H_{10})$	108.3	108.4
	φ_{wag}	- 0.6	- 0.5
	φ_{rock}	- 1.0	- 1.3
	φ_{twist}	0.5	0.5

c) Elektronenbeugung

- Die Probe

Das untersuchte N-Chlorpyrrolidin war von einem Praktikanten im organischen Praktikum synthetisiert und anschließend von mir nochmals destilliert worden. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Pyrrolidin mit wäßriger Natriumhypochloritlösung bei -10°C [88,89] nach der Gleichung:

Nach der Reaktion wurde mit Äther extrahiert, das Extrakt mit Wasser neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend destilliert. N-Chlorpyrrolidin ist relativ instabil, bei Raumtemperatur färbt sich die farblose Flüssigkeit schnell gelblich und wird schließlich schwarz. Ähnlich wie Pyrrolidin hat auch N-Chlorpyrrolidin einen sehr unangenehmen Geruch.

Die Reinheitskontrolle erfolgte mittels Gaschromatographie und ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von Pyrrolidin und N-Chlorpyrrolidin zeigt eine deutliche Verschiebung der Signale zu tiefem Feld beim Übergang von PY zu ClPY infolge des stark elektronegativen Chloratoms. Gaschromatogramm und ^{1}H-NMR-Spektrum zeigten eine hohe Reinheit der Substanz auf.

- Die Elektronenbeugungsaufnahme

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktographen KD-G2[90] der Firma Balzers AG bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV und zwei Kameraabständen von 250 mm und 500 mm durchgeführt. Als Aufnahmeplatten dienten Kodak electron image plates CAT 184 7433, für die Entwicklung wurde Kodak HRP developer CAT 140 1322 verwendet. Die Wellenlänge der gestreuten Elektronen wurde durch eine Eichbeugung an ZnO bestimmt. Nähere Einzelheiten der Aufnahmebedingungen und die berechneten Wellenlängen (Programm Intsec) sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

- Strukturbestimmung

Die Auswertung der Beugungsaufnahmen erfolgte nach der bereits in meiner Diplomarbeit[2] ausführlich beschriebenen Methode. Der vorläufig eingegebene Streuuntergrund wurde in vier Schritten verbessert (Programm Radial). Für die letzte Untergrundverbesserung wurden die Bereiche 0 Å - 1.12 Å und 4.80 Å - 8.0 Å gewählt. Zwischen den einzelnen Radial-Läufen wurden Strukturoptimierungsrechnungen (Programm Struct) durchgeführt.

Für die Beschreibung der Struktur des N-Chlorpyrrolidins wurden zunächst folgende Näherungen angenommen:

a) alle bindenden C-C-Abstände sind gleich

b) alle bindenden C-H-Abstände sind gleich

c) alle HCH-Winkel der CH_2-Gruppen sind gleich

d) die CH_2-Gruppen besitzen lokale C_{2v}-Symmetrie

e) Shrinkage-Effekte werden vernachlässigt.

TABELLE 9 : Experimentelle Aufnahmebedingungen der Elektronenbeugung an N-Chlorpyrrolidin (ClPY) und N-Methylpyrrolidin (MePY) sowie Ergebnisse der Eichbeugungen an ZnO

Beschleunigungsspannung ca. 60 kV; Bez. = Plattenbezeichnung; Abst. = Kameraabstand in mm; Weh. = Wehneltspannung in Skalenteilen; Zeit = Belichtungszeit in sec. ; $Temp._p$ = Proben- und $Temp._d$ = Düsentemperatur in ^{o}C; Druck = Druck in der Apparatur während der Messung in 10^{-5} Torr; Eich. = Eichbeugung an ZnO für die Probe; Wellenlänge in Å; Abweich. = Standardabweichung

Probe	Bez.	Abst.	Weh.	Zeit	$Temp._p$	$Temp._d$	Druck
ClPY	N 1	500	2.5	8	25	35	1.5
ClPY	N 2	500	2.5	12	25	35	1.5
ClPY	N 13	250	2.2	30	25	35	1.5
ClPY	N 15	250	2.2	50	25	35	1.5
MePY	R 39	500	3.1	9	0	15	3.0
MePY	R 40	500	3.1	11	0	15	3.0
MePY	R 12	250	3.1	25	0	15	3.0
MePY	R 15	250	3.1	40	0	15	3.0

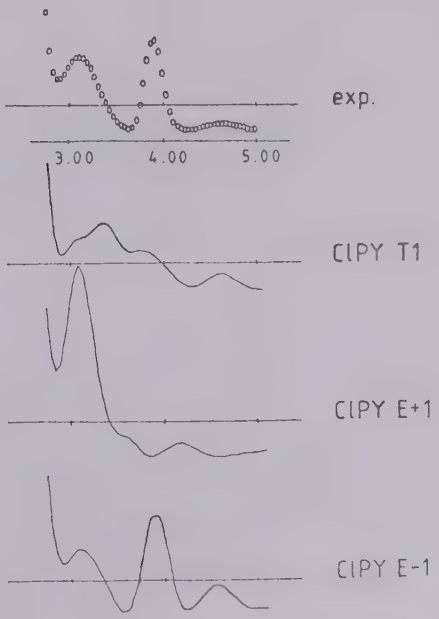
Eichbeugung

Eich.	Bez.	Abst.	Weh.	Zeit	Wellenlänge	Abweich.
ClPY	N 5	500	2.5	12	0.048645(8)	0.0002
ClPY	N 16	250	2.2	12	0.048669(12)	0.0003
MePY	R 44	500	3.1	8	0.048790(7)	0.0001
MePY	R 16	250	3.1	18	0.048807(13)	0.0003

Somit konnte die Struktur durch 8 Parameter (4 Abstände und 4 Winkel) und 11 Schwingungsamplituden beschrieben werden.

Es wurden Anpassungsrechnungen für die Modelle ClPY E+1 (axial), ClPY E-1 (equatorial) und ClPY T1 (twist) durchgeführt. Im Bereich der gebundenen und kurzen ungebundenen Abstände stimmen die theoretischen Radialverteilungsfunktionen dieser Modelle gut mit der experimentellen Kurve überein. Entscheidende Abweichungen treten im Bereich > 2.92 Å auf. Neben H-H-Abständen liegen hier vor allem Cl-H-Abstände und die langen ungebundenen C-Cl-Abstände. Abbildung 6 zeigt die experimentelle Radialverteilungsfunktion im Bereich 2.76 Å - 5.00 Å sowie die theoretischen Radialverteilungsfunktionen für die drei verschiedenen Modelle.

ABBILDUNG 6 : Ausschnitt aus der Radialverteilungsfunktion von N-Chlorpyrrolidin



Das twist Modell zeigt so deutliche Abweichungen vom Experiment, daß man es von der weiteren Betrachtung ausschließen kann. Das axiale Modell weist von den drei erwarteten Peaks praktisch nur einen auf, das äquatoriale Modell paßt von den Modellen am besten, zeigt jedoch auch noch auffällige Unterschiede zum Experiment: Der Peak bei etwa 3.2 Å ist zu klein, der bei etwa 4.6 Å ist zu groß. Es ist offensichtlich, daß durch ein Mischen von äquatorialem und axialem Modell eine Anpassung möglich sein sollte. Deshalb wurde für die weitere Versuchsauswertung das Programm Koneu[91], das die Rechnung mit Konformerengemischen gestattet, verwendet.

Zunächst galt es, das optimale Mischungsverhältnis zwischen äquatorialem und axialem Modell zu ermitteln. Deshalb wurden mehrere Anpassungsrechnungen durchgeführt, wobei jeweils ein anderes Mischungsverhältnis fest angenommen wurde. Trägt man die Summe der Fehlerquadrate, die für diese Rechnungen erhalten wurden, gegen das Mischungsverhältnis auf, so findet man das Optimum im Bereich eq : ax = 0.75 : 0.25 (siehe Abbildung 7).

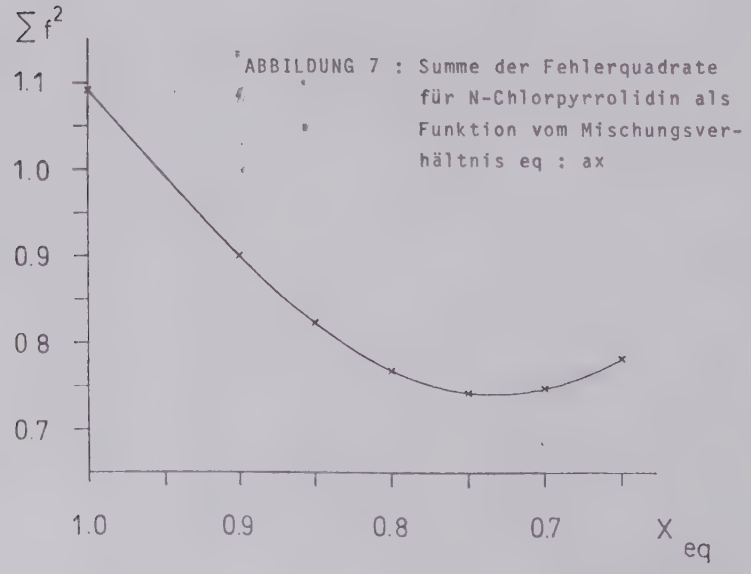


ABBILDUNG 7 : Summe der Fehlerquadrate für N-Chlorpyrrolidin als Funktion vom Mischungsverhältnis eq : ax

Auch bei dieser Anpassungsrechnung traten jedoch Unstimmigkeiten zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion im Bereich $r > 2.92$ Å auf. Deshalb mußten weitere Struct-Rechnungen ausgeführt werden. Hierbei ergaben sich durch das verwendete Programm Koneu bedingte Schwierigkeiten. Dieses Programm hat den Nachteil, daß man bei der Rechnung von Gemischen jeweils nur die Parameter einer Komponente des Gemisches bei der Anpassungsrechnung freigeben und nicht die Parameter beider Komponenten gleichzeitig variieren kann. Wir versuchten die Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß wir zuerst das äquatoriale Modell zur Optimierung freigaben, die nach sechs Anpassungszyklen erhaltenen Parameter als neue Startwerte für das äquatoriale und axiale Modell verwendeten und dann das axiale Modell anpaßten. Diese Methode führte jedoch nicht zum Erfolg. Es traten noch immer Unstimmigkeiten bei der Radialverteilungsfunktion auf, außerdem unterschieden sich die Parameter der beiden Modelle zu sehr. Wir hatten die Vorstellung, daß die Parameter C-N, C-C, N-Cl, C-H, CNC und HCH für das äquatoriale und axiale Modell gleich und lediglich die Winkel α, β und die Schwingungsamplitude $C...Cl_{lang}$ bei beiden Modellen verschieden sind. Ein solches Ergebnis zu erhalten war jedoch mit dem verwendeten Programm Koneu sehr schwierig. Da eine automatische Gleichsetzung der Parameter in dem Programm nicht möglich ist, führten wir eine Reihe von Rechnungen durch, wobei immer das äquatoriale Modell angepaßt wurde, jedoch das Ergebnis des ersten Anpassungszyklus jeweils als neue Startbasis sowohl für das äquatoriale als auch das axiale Modell für die nächste Rechnung verwendet wurde. Diese Methode brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis.

Hierauf wurde in einer Vielzahl weiterer Rechnungen versucht, eine bessere Anpassung zu finden, wobei je nach Rechnung die beiden Cl...H - Schwingungsamplituden, die Winkel α und β, der Abstand N-Cl und auch das Mischungsverhältnis variiert wurden. Auch eine andere Zusammenfassung der Cl...H - Schwingungsamplituden wurde versucht. Es wurde sowohl das äquatoriale als auch bei anderen Rechnungen das axiale Modell zur Anpassung

freigegeben. Mit all diesen Versuchen gelang es, eine Lösung zu finden, die bis auf zwei kleinere Abweichungen zwischen theoretischer und experimenteller Radialverteilungsfunktion im Bereich $r \approx 3.0$ Å und $r \approx 4.2$ Å recht gut paßt (siehe Abbildung 8b). Diese beiden Unstimmigkeiten zu beheben gelang jedoch nicht. Deshalb wurde an dieser Stelle die Auswertung der Elektronenbeugung unterbrochen und mit der Durchführung der ab initio Rechnungen begonnen. Wir erhofften uns, aus den Ergebnissen dieser Rechnungen neue Impulse für die Elektronenbeugungsauswertung zu erhalten.

- Übernahme von Ergebnissen der ab initio Rechnungen in die Elektronenbeugungsauswertung

Die Ergebnisse der ab initio Rechnungen zeigten, daß ein Teil der zu Beginn der Elektronenbeugungsauswertung gemachten Annahmen nicht richtig waren. So sind die C-C-Abstände nicht gleich und ist die lokale C_{2v} - Symmetrie der CH_2-Gruppen insbesondere am Atom C_2 des axialen Modells verzerrt. Die Annahme gleicher C-H-Abstände und HCH-Winkel erwies sich als berechtigt. Es fällt weiter auf, daß einander entsprechende Parameter beim äquatorialen und axialen Modell entgegen unserer Annahme durchaus unterschiedlich sind. Deshalb wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Ergebnisse der ab initio Rechnungen in die Elektronenbeugungsauswertung übernommen.

Nach einer Anpassungrechnung für das äquatoriale Modell wurden neue Strukturdaten für das axiale Modell durch Berücksichtigung der Δ Werte erhalten. Eine neue Anpassungsrechnung mit diesen Startdaten zeigte, daß die Änderung beim puckering Winkel α um über 11^o etwas zu stark war. Dieser Winkel beeinflußt unter anderem die Lage der Abstände $Cl\text{-}H_9$, die genau in dem Bereich der Radialverteilungsfunktion liegen, wo noch Unstimmigkeiten zwischen Experiment und Theorie auftraten. In mehreren Rechnungen wurde der puckering Winkel α variiert,

TABELLE 10 : Ergebnisse der ab initio Rechnungen für N-Chlorpyrrolidin, die für die Elektronenbeugungsauswertung übernommen wurden

	PARAMETER	Δ (ax - eq)
Δ_{eq} = 0.018 Å	r (C_2-N)	+ 0.004 Å
	r (C_2-C_3)	+ 0.005 Å
	r (C_3-C_4)	- 0.006 Å
	r (N-Cl)	+ 0.023 Å
	$\sphericalangle$(C_2NC_5)	- 1.6°
	$\sphericalangle\alpha$	- 11.2°
	$\sphericalangle\beta$	+ 5.2°
Atom C_2 (ax)	φ_{wag}	- 4.5°
	φ_{rock}	+ 4.4°
Atom C_2 (eq)	φ_{wag}	- 1.6°

und man konnte gut beobachten, wie sich der Peak bei 3.19 Å in der theoretischen Radialverteilungsfunktion verschob. Nachdem dieser Winkel auf einen günstigen Wert eingestellt war, wurden noch Variationen bei den Cl...H-Schwingungsamplituden sowie der Schwingungsamplitude für den langen C-Cl-Abstand vorgenommen. Außerdem wurde das Mischungsverhältnis nochmals variiert und bei eq : ax = 0.80 : 0.20 festgesetzt. Somit war es möglich, eine Lösung zu erhalten, die gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion aufweist (Endergebnis). Abbildung 8a zeigt die entsprechende Differenzkurve.

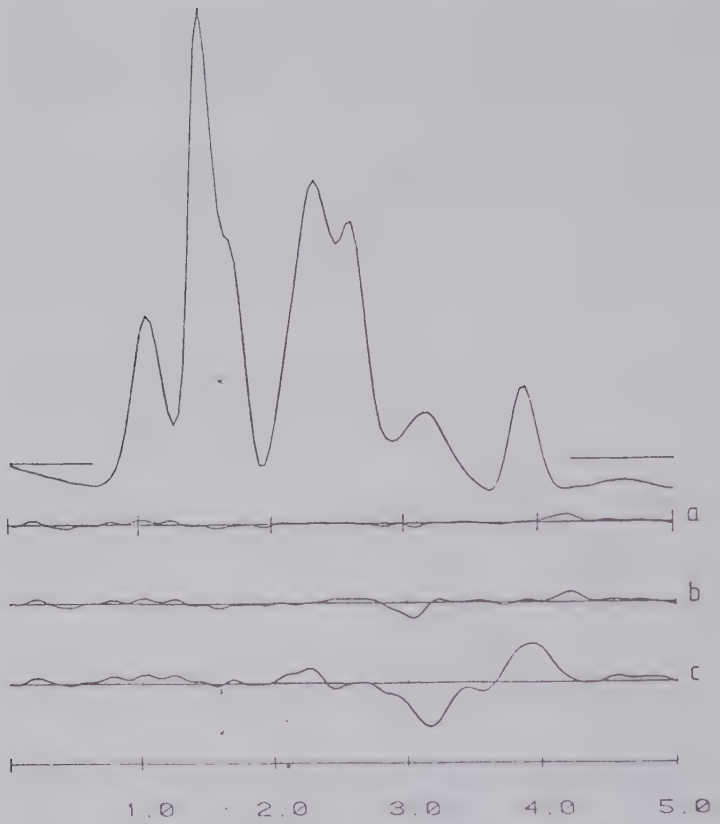


Abbildung 8 : Experimentelle Radialverteilungsfunktion von N-Chlorpyrrolidin (r in Å) und Differenzkurve zwischen Experiment und

a) Endergebnis mit Berücksichtigung von ab initio Strukturergebnissen
b) Ergebnis ohne Berücksichtigung von ab initio Strukturergebnissen
c) Ergebnis mit Berücksichtigung von ab initio Strukturergebnissen und ab initio Mischungsverhältnis

Mit den gleichen Strukturparametern wie beim Endergebnis wurde noch eine weitere Anpassungsrechnung gestartet, wobei aber als Mischungsverhältnis das aus den ab initio Rechnungen erhaltene Verhältnis eq : ax = 0.46 : 0.54 angenommen wurde. Abbildung 8c zeigt die Differenzkurve der experimentellen und theoretischen Radialverteilungsfunktion für diese Rechnung. Man sieht, daß hierbei deutliche Abweichungen auftreten.

Abbildung 9 zeigt die experimentelle und die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion sowie die Differenzkurve für das Endergebnis mit Berücksichtigung der Strukturdaten der ab initio Rechnung (entsprechend Abbildung 8a). Die Werte der einzelnen Abstände und die dazugehörigen Schwingungsamplituden sind in Tabelle 11 aufgeführt. Tabelle 12 gibt die Strukturparameter und Tabelle 13 die Werte > 0.5 der Korrelationsmatrix der Elektronenbeugungsparameter wieder. Abbildung 10 zeigt die sterischen Molekülmodelle ClPY E+1 (ax) und ClPY E-1 (eq).

Der wohl auffallendste Unterschied zwischen ab initio und Elektronenbeugungsergebnissen besteht in den verschiedenen Mischungsverhältnissen. Während die ab initio Rechnungen ein Verhälnis ax : eq = 0.54 : 0.46 (bei T = 290 K), was einem ΔE = -0.10 kcal/Mol entspricht, ergeben, erhalten wir aus dem Elektronenbeugungsexperiment ax : eq = 0.2 : 0.8 ($\pm$ 0.1), entsprechend einem $\Delta G = + 0.8 \pm 0.4$ kcal/Mol. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, daß mit der Elektronenbeugung die Differenz der freien Enthalpie ΔG, mit den ab initio Rechnungen jedoch die Differenz ΔE ermittelt wird. Der Unterschied zwischen ΔG und ΔE liegt hauptsächlich in der Entropiedifferenz ΔS zwischen axialem und äquatorialem Konformer. Man kann mit guter Näherung annehmen, daß diese Entropiedifferenz bei N-Chlorpyrrolidin hauptsächlich vom Beitrag der Rotation herkommt. Da gilt $S = R * \ln Q + U/T$ und $Q_{rot} \sim 1/A*B*C$, kann man nach Berechnung der Rotationskonstanten die Größe $T * \Delta S$ leicht erhalten. Der von uns berechnete Wert von etwa 90 cal/Mol ist zu gering, um damit die gefundene Diskrepanz zwischen Experiment und ab initio Rechnung zu erklären.

TABELLE 11 : Abstände und dazugehörige Schwingungsamplituden in N-Chlorpyrrolidin (in Å); M.(*) ist die Multiplizität

Atompaar	M.(*)	Abstand äquatoriales Modell	Amplitude	Abstand axiales Modell	Amplitude
C-H	8	1.09	0.085(4)	1.09	0.086
$N-C_2$	2	1.48		1.48	
C_2-C_3	2	1.54	0.049(3)	1.54	0.050
C_3-C_4	1	1.55		1.55	
N-Cl	1	1.74	0.053(3)	1.76	0.053
$N-H_8$	2	2.13		2.09	
$N-H_7$	2	2.13		2.14	
C_2-H_9	4	2.18	0.101	2.19	0.101
C_3-H_{11}	4	2.20		2.19	
C_3-H_8	2	2.21		2.19	
C_3-H_7	2	2.21		2.25	
$N-C_3$	2	2.32		2.39	
C_2-C_5	1	2.39	0.050(7)	2.38	0.051
C_2-C_4	2	2.46		2.46	
C_2-Cl	2	2.64	0.066(3)	2.63	0.066
$Cl-H_8$	2	2.74	0.312(73)		
$Cl-H_7$	2	3.00			
$Cl-H_7$	2			2.72	0.245
$Cl-H_9$	2			3.19	

TABELLE 11 Fortsetzung

C_2-H_{14}	2	2.80		2.79	
N-H_9	2	2.88		2.99	
C_3-H_{14}	2	3.03		3.01	
C_2-H_{11}	4	3.22	0.150	3.22	0.150
N-H_{10}	2	3.23		3.27	
C_2-H_{13}	2	3.34		3.33	
C_3-H_{13}	2	3.37		3.39	
C_3-Cl	2	3.90	0.077(4)	3.17	0.100
Cl-H_9	2	4.52	0.205(48)		
Cl-H_{10}	2	4.65			
Cl-H_8	2			3.56	0.055
Cl-H_{10}	2			4.24	
H-H	28		0.141		0.141

TABELLE 13 : Auszug aus der Korrelationsmatrix der Elektronenbeugungsparameter für N-Chlorpyrrolidin (alle Werte > 0.5)

r (C_2-N) / r (C_2C_3)	- 0.76
r (C_2-N) / β	0.68
r (N-Cl) / β	0.51
r (C_2-N) / l (CX)	0.85
r (C_2-C_3) / l (CX)	- 0.81
$\sphericalangle$(C_2NC_5) / α	- 0.81
$\sphericalangle$(C_2NC_5) / β	- 0.86
α / β	0.68
β / l(CX)	0.55

TABELLE 12 : Elektronenbeugungsstruktur von N-Chlorpyrrolidin, geometrische Parameter (in Å und °) der Konformere ClPY E+1 (axial) und ClPY E-1 (äquatorial)

	Parameter	ClPY E+1	ClPY E-1
	r (C_2-N)	1.480	1.476(5)
	r (C_2-C_3)	1.540	1.535(3)
	r (C_3-C_4)	1.547	1.553(3)
	r (N-Cl)	1.759	1.736(3)
	r (C-H)	1.086	1.086(4)
	$\sphericalangle$(C_2NC_5)	106.4	108.0(0.8)
	$\sphericalangle\alpha$	35.7	44.7(1.3)
	$\sphericalangle\beta$	58.6	53.4(1.0)
	$\sphericalangle$(C_2NCl)*	108.2	110.5
	$\sphericalangle$(HCH)	105.3	105.3(2.2)
CH_2-Gruppe am Atom C_2	φ_{wag}	- 4.5	- 1.6
	φ_{rock}	4.4	---

*) der Winkel (C_2NCl) ist ein abhängiger Parameter

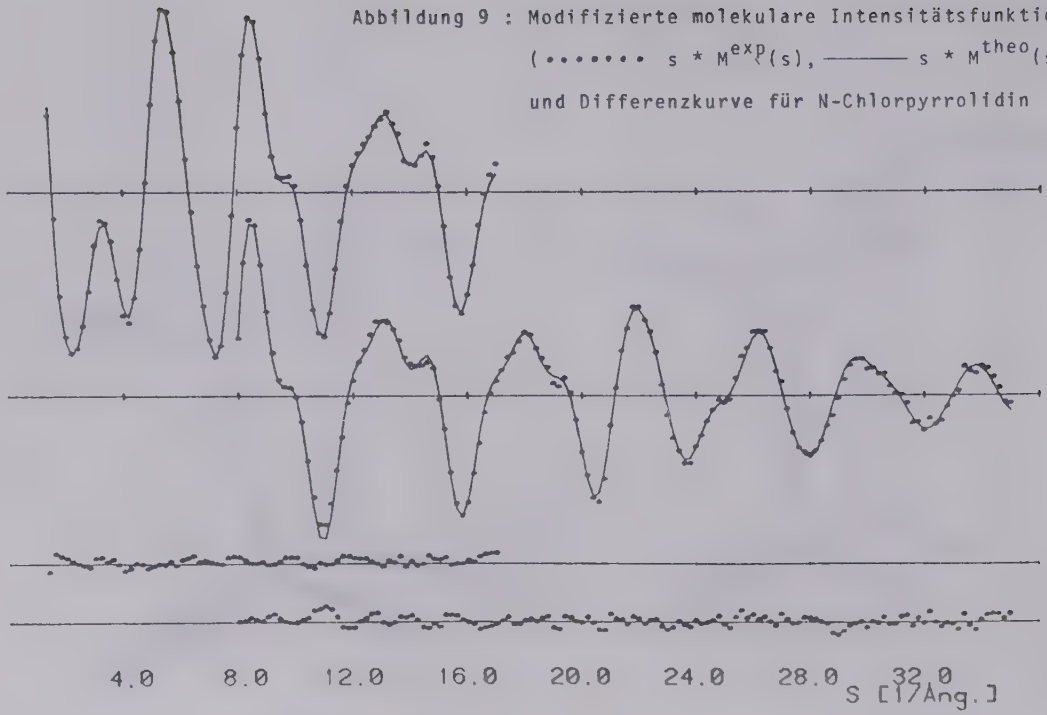
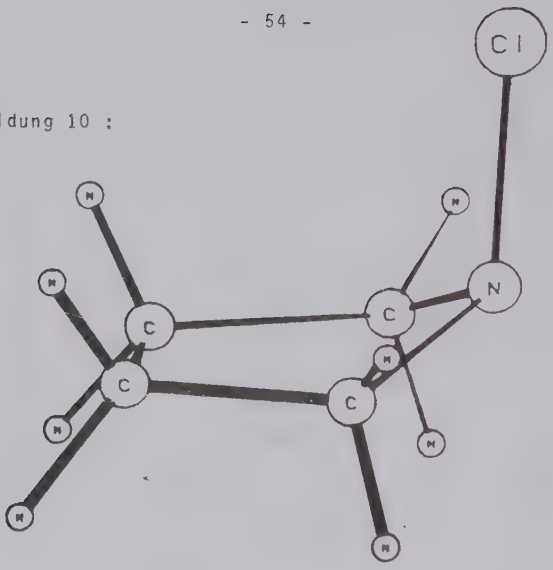
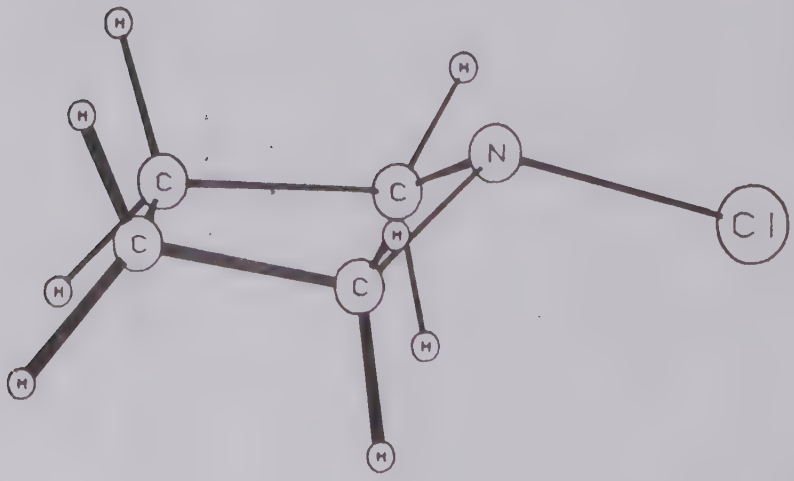


Abbildung 9 : Modifizierte molekulare Intensitätsfunktionen
(..... s * M^{exp}(s), ——— s * M^{theo}(s))
und Differenzkurve für N-Chlorpyrrolidin

Abbildung 10 :



N-Chlorpyrrolidin (ClPY E+1)



N-Chlorpyrrolidin (ClPY E-1)

3. N-Methylpyrrolidin

a) Ergebnisse bereits bekannter Untersuchungen

An Hand von IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen kommen Chizhikova et al.[87] zu dem Schluß, daß N-Methylpyrrolidin im festen,flüssigen und gasförmigen Zustand in einer einzigen Konformation auftritt. Mit der Untersuchung der Schwingungsspektren allein war es ihnen nicht möglich, eine Aussage über die Orientierung der Methylgruppe zu machen. Sie empfehlen hierfür NMR-Untersuchungen. Fukushima et al.[92] fanden mit Hilfe von Ramanspektroskopie, daß N-Methylpyrrolidin in der äqatorialen Form vorliegt und mit entsprechenden Lösungsmitteln leicht Wasserstoffbindungen eingeht.

Es wurden diverse NMR-Untersuchungen an N-Methylpyrrolidin durchgeführt. Allerdings beschäftigen sich die Autoren nicht so sehr mit dem Problem der Pseudorotation und Konformation, sondern mit der Inversion der Methylgruppe am Stickstoff[86,88,93] oder aber benützen N-Methylpyrrolidin lediglich als Vergleichssubstanz zu den sie eigentlich interessierenden Substanzen oder Problemen[65,94,95]. Die Energiebarriere für die Inversion am Stickstoff wurde in Festkörpern mit 5-6 kcal/Mol [93] und in der flüssigen Phase zu 10.2 kcal/Mol [86] ermittelt.

Ferner gibt es eine photoelektronenspektroskopische Arbeit, in der Ionisationspotentiale des N-Methylpyrrolidins ermittelt werden[72], und eine Arbeit über Kern-Quadrupol-Resonanz[71], in der die Elektronenpopulation der Atomorbitale der N-C-Bindungen bestimmt werden.

b) ab initio Rechnungen

Für N-Methylpyrrolidin wurden Berechnungen für die Konformere bei $\varphi = 0^{o}$ bzw. 360^{o}, $\varphi = 180^{o}$ und $\varphi = 90^{o}$ bzw. 270^{o} durchgeführt. Analog den Ergebnissen von Pyrrolidin und N-Chlorpyrrolidin sollten bei $\varphi = 0^{o}$ bzw. 360^{o} und $\varphi = 180^{o}$ Minima und in der Nähe von $\varphi = 90^{o}$ bzw. 270^{o} Maxima in der Pseudorotationspotentialfuktion liegen. Die Ergebnisse jeweils ohne und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff zeigt Tabelle 14.

TABELLE 14 : Gesamtenergie (kcal/Mol) von N-Methylpyrrolidin ohne und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff

Modell	φ [°]	Energie (ohne)	Energie (mit)
MePY ax	0 / 360	- 156654.720	- 156672.457
MePY eq	180	- 156656.980	- 156674.241
MePY tw	90 / 270	- 156655.448	- 156671.387

Der Energieunterschied für die beiden envelope Konformere beträgt 2260 cal/Mol ohne Verwendung und 1784 cal/Mol mit Verwendung von Polarisationsfuktionen am Stickstoff, was einem Besetzungsverhältnis $N_{eq} : N_{ax} = 98 : 2$ bzw. $N_{eq} : N_{ax} = 95.6 : 4.4$ (bei T=290 K) entspricht. Im Gegensatz zu den ab initio Rechnungen beim Pyrrolidin und beim N-Chlorpyrrolidin ist beim N-Methylpyrrolidin das äquatoriale Konformer stabiler

als das axiale. Das Ergebnis, daß praktisch nur das äquatoriale Konformer vorliegt, steht mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von N. D. Chizhikova et al.[87] und Fukushima et al.[92] in Übereinstimmung. Das twist Konformer liegt für die Rechnungen ohne Verwendung von Polarisationsfunktionen am N energetisch zwischen den beiden envelope Formen und ist für die Rechnungen mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am N energiereicher als beide envelope Konformere. Der Energieunterschied zum Modell MePY eq beträgt dann 2854 cal/Mol, der Unterschied zum Modell MePY ax 1070 cal/Mol. Man sieht, daß auch beim Methylpyrrolidin die Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff wichtig ist.

Tabelle 15 gibt die geometrischen Parameter für N-Methylpyrrolidin für die ab initio Rechnungen ohne und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff wieder. Abbildung 11 zeigt, wie die Nummerierung der Atome vorgenommen wurde.

Abbildung 11 : Nummerierung der Atome des N-Methylpyrrolidins

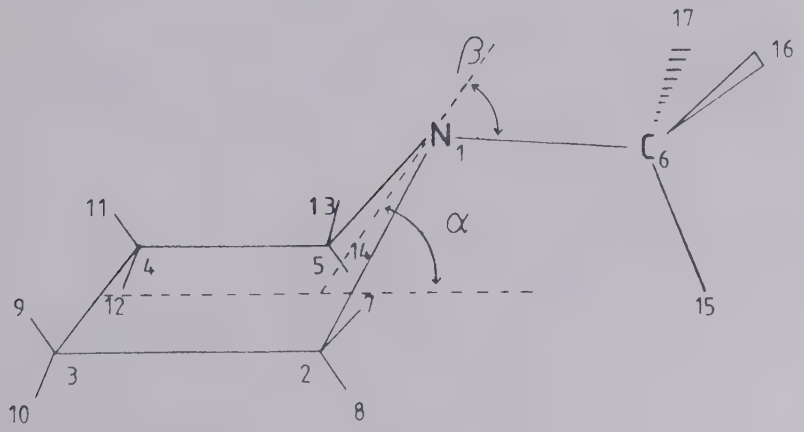


TABELLE 15 : ab initio Struktur von N-Methylpyrrolidin, für Rechnungen ohne und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff (Abstände in Å, Winkel in ^{o})

	Parameter	(ohne)	(mit)
	$r\ (C_2\text{-}N)_{endo}$	1.474	1.468
	$r\ (C_6\text{-}N)_{exo}$	1.462	1.459
	$r\ (C_2\text{-}C_3)$	1.547	1.549
	$r\ (C_3\text{-}C_4)$	1.564	1.562
	$r\ (C_2\text{-}H_7)$	1.081	1.082
	$r\ (C_2\text{-}H_8)$	1.091	1.092
	$r\ (C_3\text{-}H_9)$	1.080	1.080
	$r\ (C_3\text{-}H_{10})$	1.081	1.081
	$r\ (C_6\text{-}H_{15})$	1.092	1.092
	$r\ (C_6\text{-}H_{16})$	1.082	1.083
Ring	$\sphericalangle(C_2NC_5)$	106.1	104.1
	$\sphericalangle(NC_2C_3)$	103.3	103.4
	$\sphericalangle(C_2C_3C_4)$	104.8	104.1
	$\sphericalangle\alpha$	41.6	44.7
CH_2-Gruppe am Atom C_2	$\sphericalangle(H_7C_2H_8)$	108.5	108.4
	φ_{wag}	- 0.8	- 0.5
	φ_{rock}	0.7	0.8
	φ_{twist}	- 1.8	- 1.9
CH_2-Gruppe am Atom C_3	$\sphericalangle(H_9C_3H_{10})$	108.2	108.2
	φ_{wag}	- 0.3	- 0.3
	φ_{rock}	- 1.6	- 1.6
	φ_{twist}	0.3	0.3

TABELLE 15 Fortsetzung

	$\sphericalangle\beta$	44.2	51.1
	$\sphericalangle(C_2NC_6)$	115.6	112.7
CH_3-Gruppe	$\sphericalangle(NC_6H_{15})$	112.7	112.8
	$\sphericalangle(NC_6H_{16})$	109.4	109.5
	$\sphericalangle(H_{15}C_6H_{16})$	108.5	108.4
	$\sphericalangle(H_{16}C_6H_{17})$	108.2	108.1

Beim Betrachten der Strukturparameter fällt auf, daß die C-N exo- und die C-N endozyklischen Bindungen unterschiedlich lang sind. Die exozyklische Bindung ist ohne Verwendung von Polarisationsfunktionen am N um 0.012 Å und mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am N um 0.009 Å kürzer als die endozyklische Bindung. Ferner zeigen auch die C-C-Bindungen unterschiedliche Längen: C_2-C_3 ist um 0.016 Å bzw. 0.014 Å kürzer als C_3-C_4. Die Winkel φ_{wag}, φ_{rock} und φ_{twist} zeigen, daß die Symmetrie der CH_2-Gruppen nur sehr wenig von einer lokalen C_{2v}-Symmetrie abweicht. Ebenso liegt die Symmetrie der Methylgruppe noch sehr nahe an einer lokalen C_{3v}-Symmetrie.

c) Elektronenbeugung

- Die Probe

N-Methylpyrrolidin ist eine farblose Flüssigkeit mit einem sehr unangenehmen aminartigen Geruch. Die untersuchte Probe war bei der Firma EGA-CHEMIE gekauft worden (GC 97 %). Die Reinheit wurde mittels GC und ^{1}H-NMR überprüft.

- Elektronenbeugungsaufnahme und Strukturbestimmung

Für die experimentelle Durchführung der Elektronenbeugung an N-Methylpyrrolidin gilt das Gleiche, wie für N-Chlorpyrrolidin. Die experimentellen Aufnahmebedingungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Für die Auswertung des Experiments wurde ein vorläufiger Streuuntergrund eingegeben, der dann in drei Schritten mit Hilfe des Programms Radial verbessert wurde. Für die Untergrundverbesserungen wurden zweimal die Bereiche 0 Å $<$ r $<$ 0.9 Å und 5.5 Å $<$ r $<$ 8.0 Å und das dritte Mal die Bereiche 0 Å $<$ r $<$ 0.96 Å und 3.88 Å $<$ r $<$ 8.0 Å verwendet. Zwischen den einzelnen Radial-Läufen erfolgten jeweils Strukturoptimierungen.

Zur Beschreibung der Struktur von N-Methylpyrrolidin wurden folgende Näherungen angenommen:

a) alle bindenden C-C-Abstände sind gleich

b) alle bindenden N-C-Abstände sind gleich

c) alle bindenden C-H-Abstände sind gleich

d) alle HCH-Winkel der CH_2-Gruppen sind gleich

e) die CH_2-Gruppen haben lokale C_{2v}-Symmetrie

f) die Methylgruppe hat lokale C_{3v}-Symmetrie

g) die Methylgruppe steht staggered

h) Shrinkage-Effekte werden nicht berücksichtigt

Die Annahmen c-f werden durch die Ergebnisse der ab initio Rechnungen gerechtfertigt. Die Annahme g ist auf Grund sterischer Wechselwirkungen vernünftig. Somit kann man die Struktur des N-Methylpyrrolidins durch 8 Parameter (3 Abstände und 5 Winkel), beschreiben. Die Schwingungsamplituden werden in 9 Gruppen zusammengefaßt.

Als erstes Modell wurde das envelope Konformer mit äquatorialer Stellung der Methylgruppe am Stickstoff gerechnet. Bei den abschließenden Strukturoptimierungen wurden jeweils alle Parameter und Schwingungsamplituden freigegeben. Anfangs waren die Schwingungsamplituden CN und CC zu einer gemeinsamen Amplitude zusammengefaßt worden, es zeigte sich jedoch, daß bei einer Trennung in zwei unabhängige Parameter die Anpassung besser wurde, obwohl beide Amplituden fast den gleichen Wert haben.

- Übernahme von Ergebnissen der ab initio Rechnungen in die Elektronenbeugungsauswertung

Durch die ab initio Rechnungen war herausgefunden worden, daß die exo- und die endozyklischen C-N-Bindungen sowie die Abstände C_2-C_3 und C_3-C_4 nicht jeweils ganz gleich sind. Es gilt $r(C_2\text{-}N)_{endo} : r(C_6\text{-}N)_{exo} = 1.006 : 1$ und $r(C_2\text{-}C_3) : r(C_3\text{-}C_4) = 0.991 : 1$. Diese beiden Verhältnisse wurden bei einer Anpassungsrechnung als feste Werte eingegeben. Die Summe der Fehlerquadrate verschlechtert sich unwesentlich von 0.68 auf 0.69 im Vergleich zu der Rechnung ohne diese Annahmen. Die gefundenen Strukturparameter sind mit den Werten für die Rechnung mit $r(C_2\text{-}N)_{endo} = r(C_6\text{-}N)_{exo}$ und $r(C_2\text{-}C_3) = r(C_3\text{-}C_4)$ im Rahmen der Fehlergrenzen fast gleich. Auf die Einführung

unterschiedlicher C-H-Abstände wurde verzichtet, da zum einen die ab initio Rechnungen für diese Parameter nur geringe Unterschiede zeigen und zum anderen die Elektronenbeugungsauswertung auf diesen Effekt sehr unempfindlich ist.

- Ergebnisse und Rechnung weiterer Modelle

Abbildung 12 zeigt die experimentelle und die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion sowie die Differenzkurve für das Schlußmodell MePY eq. Abbildung 13 zeigt die dazugehörige experimentelle Radialverteilungsfunktion und die Differenzkurve zwischen der experimentellen und der theoretischen Funktion. Die Lage der einzelnen Abstände und die dazugehörigen Schwingungsamplituden sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die Strukturdaten sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Abbildung 14 zeigt das sterische Molekülmodell. Einen Auszug aus der Korrelationsmatrix der Elektronenbeugungsparameter gibt Tabelle 18. Hierbei sind alle Werte > 0.5 aufgeführt.

Es wurden weiterhin Anpassungsrechnungen für das envelope Modell mit axialer Position der Methylgruppe am Stickstoff (MePY ax) sowie für das twist Modell (MePY tw) durchgeführt. Die experimentelle Radialverteilungsfunktion (Abbildung 13) zeigt sechs Peaks. Ein Betrachten der theoretischen Radialverteilungsfunktionen für die Modelle MePY ax und MePY tw zeigt, daß beide Modelle im Bereich 0 Å - 2.64 Å, also für die ersten drei Peaks, gute Übereinstimmung mit dem Experiment bringen. In diesem Bereich finden sich die gebundenen C-H-Abstände (1. Peak), die gebundenen N-C- und C-C-Abstände (2. Peak) sowie die kurzen ungebundenen N-H-, C-H-, N-C- und C-C-Abstände (3. Peak). Entscheidende Unterschiede zum Experiment treten jedoch bei den letzten drei Peaks der Radialverteilungsfunktion im Bereich 2.64 Å - 3.88 Å auf. In diesem Bereich liegen die langen, ungebundenen Abstände, also die Abstände, die sich bei einer Änderung des Modells ebenfalls ändern. In Abbil-

Abbildung 12 : Modifizierte molekulare Intensitätsfunktionen
(..... $s * M^{exp}(s)$, ——— $s * M^{theo}(s)$)
und Differenzkurve für N-Methylpyrrolidin

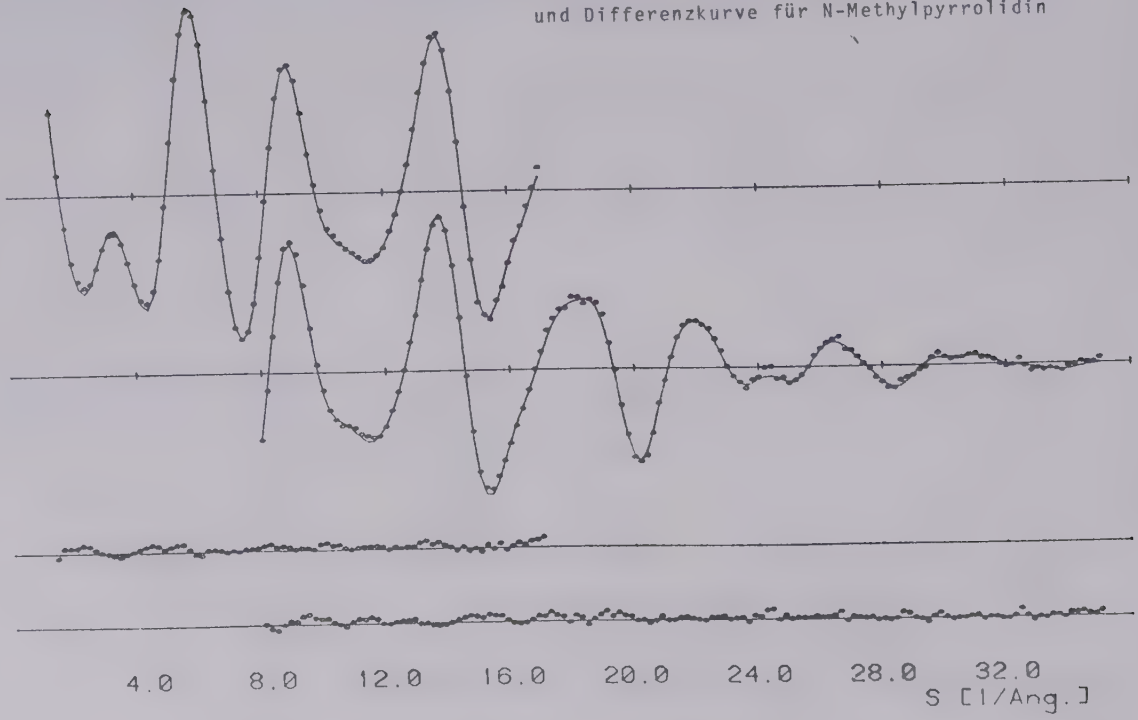


Abbildung 13 : Radialverteilungsfunktion von N-Methylpyrrolidin

Experimentelle Kurve RVF^{exp} und

Differenzkurve $RVF^{exp} - RVF^{theo}$

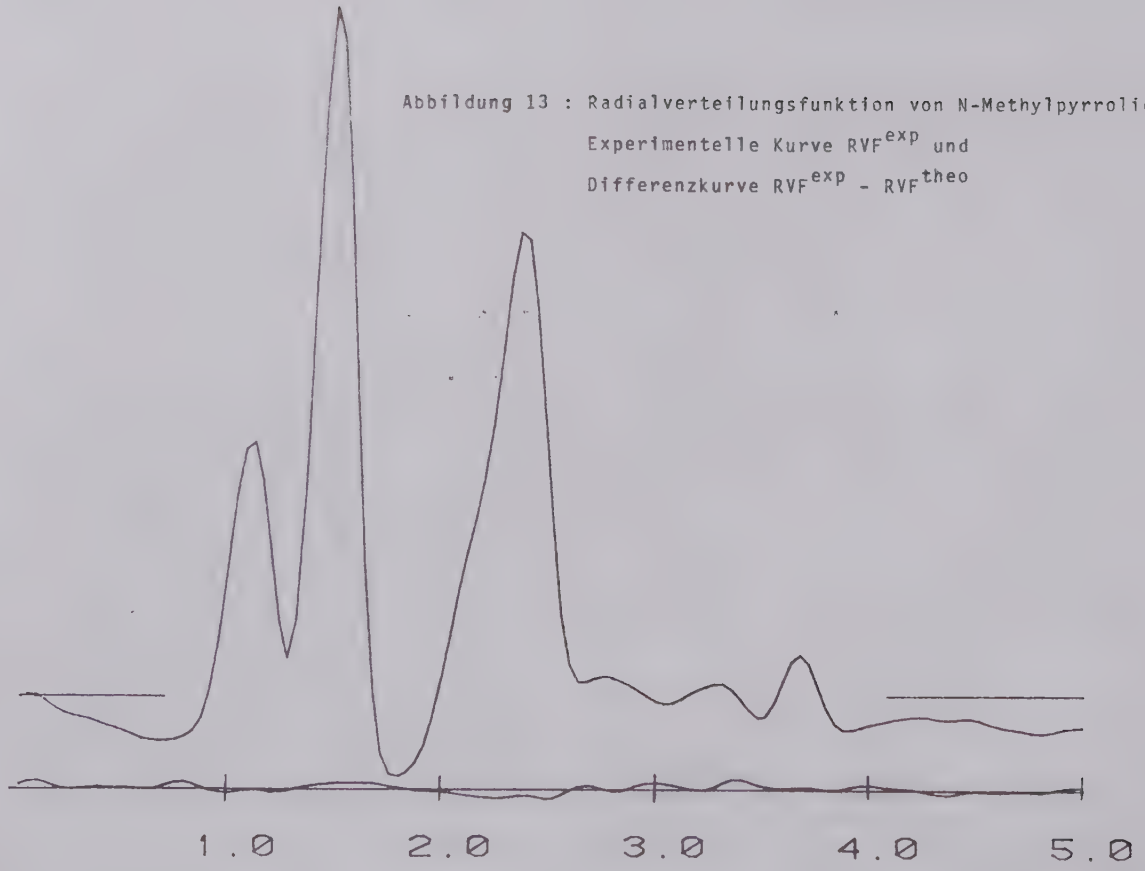


TABELLE 16 : Abstände und dazugehörige Schwingungsamplituden von N-Methylpyrrolidin (in Å)

Atompaar	Multiplizität	Abstand	Amplitude (Name)
C-H	11	1.11	0.084(3)
C_6-N	1	1.45	0.047(4)
C_2-N	2	1.45	
C_2-C_3	2	1.54	0.048(4)
C_3-C_4	1	1.56	
N-H_7	4	2.11	0.109(7) (XHK)
N-H_{15}	3	2.15	
C_2-H_9	4	2.18	
C_3-H_{11}	4	2.19	
C_3-H_7	4	2.19	
N-C_3	2	2.34	0.066(9) (CX13)
C_2-C_5	1	2.34	
C_2-C_6	2	2.42	
C_2-C_4	2	2.45	
C_6-H_8	2	2.61	0.111(15) (XHL)
C_2-H_{14}	2	2.73	
C_2-H_{16}	2	2.73	
C_2-H_{15}	2	2.75	
C_6-H_7	2	2.82	
N-H_9	2	2.88	
C_3-H_{14}	2	2.98	
C_2-H_{11}	4	3.18	
N-H_{10}	2	3.23	
C_2-H_{13}	2	3.29	
C_3-H_{13}	2	3.34	
C_2-H_{17}	2	3.40	

TABELLE 16 Fortsetzung

Atompaar	Multiplizität	Abstand	Amplitude
C_3-C_6	2	3.67	0.073(8)
C_3-H_{15}	2	4.01	
C_3-H_{16}	2	4.16	
C_6-H_9	2	4.24	0.154(82)
C_6-H_{10}	2	4.41	
C_3-H_{17}	2	4.48	
H-H			0.111(59)

TABELLE 18 : Auszug aus der Korrelationsmatrix der Elektronenbeugungsparameter für N-Methylpyrrolidin (alle Werte > 0.5)

r (C-N) / l (CN)	0.59
r (C-N) / l (CC)	0.79
r (C-C) / l (CN)	- 0.86
r (C-C) / l (CC)	- 0.71
$\sphericalangle(C_2NC_5)$ / $\sphericalangle\beta$	- 0.55
$\sphericalangle\beta$ / $\sphericalangle(NC_6H)$	0.50
$\sphericalangle\alpha$ / l (CX13)	- 0.63
$\sphericalangle\alpha$ / l (XHL)	0.62
$\sphericalangle\beta$ / l (CX13)	0.86
$\sphericalangle(NC_6H)$ / l (CX13)	0.58
l (CN) / l (CC)	0.85
l (CX13) / l (XHK)	0.53

TABELLE 17 : Elektronenbeugungsstruktur von N-Methylpyrrolidin

(Abstände in Å, Winkel in ^{o})

$r\ (C_2\text{-}N)_{endo}$	1.455(3)
$r\ (C_6\text{-}N)_{exo}$	1.446(3)
$r\ (C_2\text{-}C_3)$	1.542(4)
$r\ (C_3\text{-}C_4)$	1.555(4)
$r\ (C\text{-}H)$	1.110(3)
$\sphericalangle(C_2NC_5)$	107.4(1.7)
$\sphericalangle\alpha$	41.7(2.2)
$\sphericalangle\beta$	48.9(2.3)
$\sphericalangle(C_2NC_6)^{*}$	112.8
$\sphericalangle(HCH)_{Methylen}$	113.8(2.7)
$\sphericalangle(NC_6H)_{Methyl}$	113.5(2.4)

*) Der Winkel (C_2NC_6) ist ein abhängiger Parameter

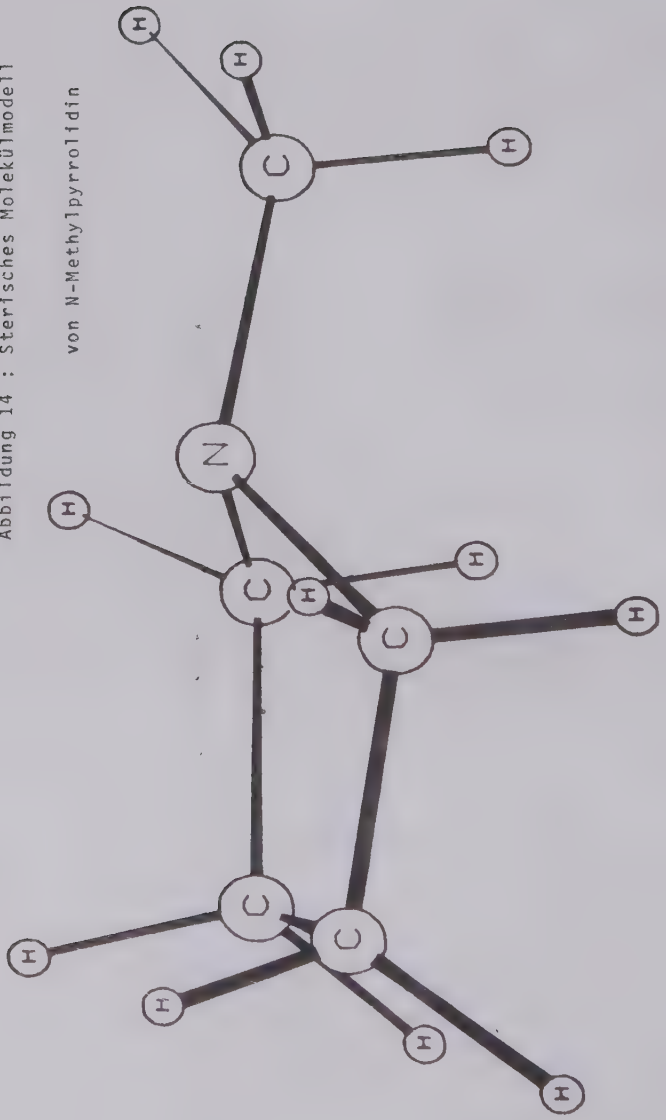
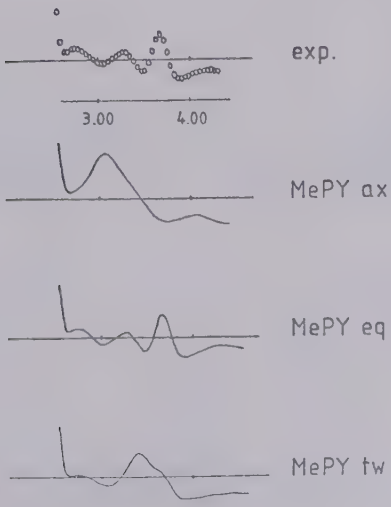


Abbildung 14 : Sterisches Molekülmodell

von N-Methylpyrrolidin

dung 15 sind die experimentelle Radialverteilungsfunktion und die theoretischen Radialverteilungsfunktionen für die Modelle MePY ax, MePY eq und MePY tw für den besagten Bereich dargestellt. Man sieht, daß das äquatoriale Modell volle Übereinstimmung mit dem Experiment liefert, während das axiale und das getwistete Modell starke Abweichungen zeigen, so daß man diese beiden Modelle ausschließen kann. Konformeren - "Verunreinigungen" von weniger als 5 % kann man mit Hilfe der Elektronenbeugung praktisch nicht mehr nachweisen. Das Ergebnis der ab initio Rechnungen, daß die Modelle MePY eq und MePY ax im Verhältnis 95.6 : 4.4 (mit Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff) vorliegen, steht somit in Einklang mit der Elektronenbeugungsauswertung.

Abbildung 15 : Ausschnitt aus der Radialverteilungsfunktion von N-Methylpyrrolidin



IV DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Zusammenfassend kann man sagen, daß es mit den voher beschriebenen Arbeiten möglich war, Klarheit über die Struktur von Pyrrolidin, N-Chlorpyrrolidin und N-Methylpyrrolidin zu erlangen. Ab initio Rechnungen, Elektronenbeugung und im Fall des Pyrrolidins auch Mikrowellenuntersuchung führen zu gleichen Aussagen, die sich auch mit schwingungsspektroskopischen Ergebnissen decken. Erst kürzlich wurde von W. Caminati[70] eine Mikrowellenuntersuchung an N-Methylpyrrolidin durchgeführt, deren Ergebnis ebenfalls in Einklang mit unseren Daten steht.

Alle drei Verbindungen weisen C_s-Symmetrie auf, eine Erscheinung, die sich gut in das Verhalten vieler anderer gesättigter Fünfringe des Typs (X = Substituent mit C_s-Symmetrie) einfügt (siehe Tabelle 1). Der Substituent X hat großen Einfluß auf die Konformation sowie die Potentialbarriere der Pseudorotation (Tabelle 19).

TABELLE 19 : Einfluß des Substituenten auf die Konformation und das Potential der Pseudorotation, relative Energien in cal/Mol , ab initio Ergebnisse

X	$Minimum_{axial}$	Maximum	$Minimum_{äquatorial}$
N-H	0	1663	972
N-Cl	0	2976	100
$N-CH_3$	1784	2854	0

Da, wie gezeigt werden konnte, die Verwendung von Polarisationsfunktionen am Stickstoff entscheidenden Einfluß auf das Endergebnis hat, wurden in Tabelle 19 nur Ergebnisse von Rechnungen mit Polarisationsfunktionen aufgenommen.

Interessant ist es, nach einem Grund zu suchen, weshalb für X = N-H das axiale Modell, für X = N-Cl ein Gemisch aus axialem und äquatorialem Modell und für X = $N-CH_3$ das äquatoriale Modell vorliegt. Die Berechnung der Mulliken Population[96] für alle drei Moleküle brachte keinen Hinweis dafür, daß bei den verschiedenen Konformeren unterschiedliche bindende oder abstoßende Wechselwirkungen auftreten. Man kann jedoch den Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf die Konformation wie folgt deuten: Es sind zwei Effekte für die Orientierung des Substituenten am Stickstoff bzw. die Orientierung des freien Elektronenpaares verantwortlich:

- Wechselwirkung mit den anliegenden Methylengruppen:

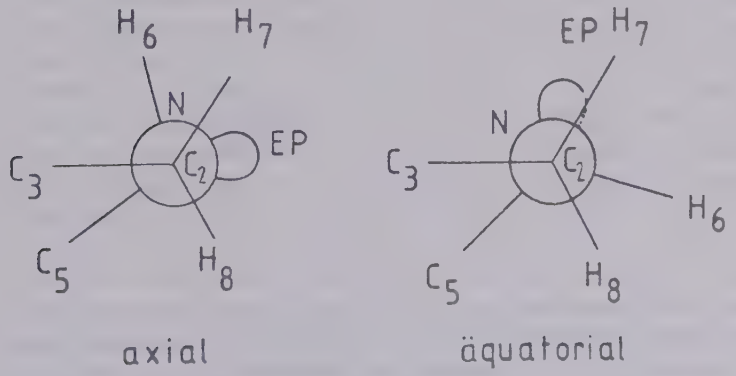


Abbildung 16 : Newman-Projektionen entlang der C_2-N-Bindung für PY E+1 (axial) und PY E-1 (äquatorial)

Beim Vergleich der Newman-Projektionen (Abbildung 16) entlang der C_2-N-Bindung für das axiale und äquatoriale Konformer (die Bestimmung der Lage des freien Elektronenpaares am Stickstoff ist über die Berechnung von localized orbitals möglich), sieht man, daß sich beim äquatorialen Konformer das freie Elektronenpaar und das Atom H_7 sehr nahe kommen. Im Gegensatz hierzu ist das axiale Modell günstiger. Da diese Newman-Projektionen für alle drei untersuchten Verbindungen sehr ähnlich aussehen, sollten prinzipiell alle diese Verbindungen in der axialen Form vorliegen. Es ist jedoch noch ein weiterer Effekt zu berücksichtigen.

- Wechselwirkung mit den Methylengruppen C_3 und C_4:

Diese Wechselwirkung dürfte bei kleinen Substituenten relativ gering, bei großen Substituenten jedoch von entscheidendem Einfluß sein. Denn große Substituenten bevorzugen die äquatoriale Position, da sie mehr Raum bietet.

Ein Vergleich der Strukturparameter von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin zeigt keine auffallenden Besonderheiten. Tabelle 20 vergleicht Strukturparameter für die isoelektronischen Fünfringe Cyclopentan, Pyrrolidin und Tetrahydrofuran. Die Verkürzung der C-X-Bindungen ($C\text{-}C > C\text{-}N > C\text{-}O$) bedingt ein Anwachsen der CXC-Winkel. Die durchschnittlichen C-C-Bindungslängen unterscheiden sich kaum. Die Pseudorotationspuckeringkoordinate q, die die Abweichung von der Planarität angibt, ist für diese drei Ringe ähnlich. Es ist jedoch überraschend, daß die Barriere zur Pseudorotation bei Pyrrolidin wesentlich größer als bei den anderen beiden Ringen ist. Während Cyclopentan freie ($V_p \approx 0$ cal/Mol) und Tetrahydrofuran fast freie Pseudorotation ($V_p \approx 150$ cal/Mol) aufweist, ist bei Pyrrolidin die Pseudorotation gehindert ($V_p = 1.66$ kcal/Mol). Diese Pseudorotationsbarriere ist deutlich größer, als alle bisher bekannten Untersuchungen an Pyrrolidin (Abschnitt III 1 a) vermuten ließen. Es gibt keine einsichtige Erklärung dafür, daß sich Pyrrolidin hier so anders als Cyclopentan und

Tetrahydrofuran verhält. Der Effekt, daß die Pseudorotationsbarriere bei schwerer werdendem Substituenten (N-H nach N-Cl und $N-CH_3$) ansteigt, wurde auch bei allen ähnlichen Verbindungen des Typs beobachtet (Abschnitt II 1).

TABELLE 20 : Vergleich der geometrischen Parameter der isoelektronischen fünfgliedrigen Ringe

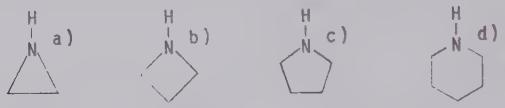
(X = CH_2, N-H, O)

(Abstände in Å, Winkel in ^{o} , V_p in kcal/Mol)

X	CH_2 c)	N-H d)	O e)
r (C-X)	1.546(2)	1.469(10)	1.428(2)
$r (C-C)_{av}$	1.546(2)	1.543(8)	1.536(2)
∢(CXC)	102.1-106.4 f)	105.2(15)	106.4-110.6 f)
q a)	0.43(2)	0.38	0.38(2)
V_p b)	0	1.66	0.15

a) zur Definition der Pseudorotationspuckeringkoordinate q siehe Lit. 3; b) Pseudorotationsbarriere; c) r_g-Struktur von Lit. 11, V_p aus ab initio Rechnungen von Lit. 7; d) r_a-Struktur von Lit. 2, V_p aus ab initio Rechnungen dieser Arbeit; e) r_g-Struktur von Lit. 34, V_p aus einer MW-Untersuchung von Lit. 6; f) Variation des Winkels (CXC) während der Pseudorotation.

TABELLE 21 : Vergleich der geometrischen Parameter der Ringe $(CH_2)_nNH$ (n=2,3,4,5), Abstände in Å , Winkel in °



	a)	b)	c)	d)
r (N-C)	1.475(3)	1.473(3)	1.469(10)	1.472(11)
r (C-C)av	1.481(3)	1.563(3)	1.543(8)	1.531(6)
∢(CNC)	60.3(2)	91.2(4)	105.2(15)	109.8(21)
∢α e)	-----	29.7(14)	39.0(13)	57.2(16)
Konf. f)	-----	eq	ax	eq

a) r_s-Werte von Lit. 97; b) r_α^o-Werte von Lit 98; c) r_a-Werte von Lit. 2; d) r_a-Werte von Lit. 99; e) α = flap-Winkel der (CNC)-Ebene; f) Position des Wasserstoffatoms am Stickstoff in der stabilsten Konformation

Einflüsse der Ringgröße zyklischer Amine - $(CH_2)_nNH$ mit n = 2, 3,4,5 - auf Strukturparameter sind in Tabelle 21 dargestellt. Obwohl der CNC-Winkel von etwa 60° in Aziridin auf 110° in Piperidin anwächst, was mit einer starken Änderung in der Hybridisierung des Stickstoffatoms verbunden ist, hängen die N-C-Bindungslängen nicht von der Ringgröße ab. Eine solche

Abhängigkeit beobachtet man jedoch für die durchschnittlichen C-C-Bindungslängen, die vom drei- zum viergliedrigen Ring stark anwachsen und für die größeren Ringe kontinuierlich kleiner werden. Der flap-Winkel α der CNC-Ebene wächst mit der Ringgröße an. Die Orientierung des Wasserstoffatoms am Stickstoff alterniert mit der Größe des Ringes. Im viergliedrigen Ring zeigt die N-H-Bindung in die äquatoriale Richtung und das axiale Konformer ist nicht existent[100,101,102]. Beim fünfgliedrigen Ring liegt bevorzugt das axiale Konformer vor. Beim sechsgliedrigen Ring ist wieder die äquatoriale Konformation energetisch günstiger.

V VERWENDETE PROGRAMME

Lochstreif : Einlesen von Lochstreifen mit Photometerdaten
Autor : M. von Carlowitz

Intsec : Berechnung der Wellenlänge aus der Eichbeugung an ZnO und Umrechnung von Photometerstrom auf Intensitäten
Autor : H. Oberhammer

Instan : Eingabe des Untergrundes am graphischen Tablett
Autor : M. von Carlowitz

Elektronenbeugung : Programm zur Auswertung der Elektronenbeugungsdaten
- Radial : Untergrundverbesserung
- Struct : Strukturoptimierung
Autor : H. Oberhammer

Koneu : Erweiterung des Programms Elektronenbeugung zur Rechnung von Gemischen
Autor : D. Käß

Norcor : u. a. Berechnung harmonischer Schwingungskorrekturen
Autor : D. Christen

RAV 16 : Gemeinsame Anpassung von Elektronenbeugungsdaten und Rotationskonstanten
Autor : V. Typke

TEXAS : ab initio Gradienten Programm
Autor : Peter Pulay

Popu : Berechnung der Mullikenpopulation
Autor : H. Sellers

TS 1 : Berechnung von Rotationskonstanten
Autor : V. Typke

Oberplot : Plotten von s * M(s) und RVF
Autor : G. Gauglitz

gplot : Plotten der Pseudorotationspotentialkurven
Autor : K. - J. Ramme

MOLMOD : Zeichnen sterischer Molekülmodelle
Autor : M. von Carlowitz

VI LITERATUR

1) M. Hanack, Conformation Theory, Academic Press, New York and London, 1965

2) G. Pfafferott, Diplomarbeit, Tübingen (1981)

3) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer and R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2483 (1947)

4) E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London, 1962, Chap. 9

5) D. O. Harris, G. G. Engerholm, C. A. Tolman, A. C. Luntz, R. A. Keller, H. Kim and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 50, 2438 (1969)

6) G. G. Engerholm, A. C. Luntz, W. D. Gwinn and D. O. Harris, J. Chem. Phys., 50, 2446 (1969)

7) D. Cremer and J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 97, 1354 and 1358 (1975)

8) B. Fuchs, Conformation of Five-Membered Rings, in E. L. Eliel and N. L. Allinger (Editors), Topics in Stereochemistry, Vol. 10, 1 - 94, John Wiley & Sons, New York Chichester, Brisbane, Toronto, 1978

9) A. C. Legon, Chem. Rev.,80,231 (1980)

10) K. K. Chacko, S. Swaminathan and K. R. Veena, Current Science, 52, 660 (1983)

11) W. G. Adams, H. G. Geise and L. S. Bartell, J. Am. Chem. Soc. 92, 5013 (1970)

12) A. Almenningen, O. Bastiansen and P. N. Skancke, Acta Chem. Scand., 15, 711 (1961)

13) R. N. Nandi and M. D. Harmony, J. Mol. Spectrosc., 98, 221 (1983)

14) R. L. Hilderbrandt, H. Leavitt and Q. Shen, J. Mol. Struct. 116, 29 (1984)

15) J-I Choe and M. D. Harmony, J. Mol. Spectrosc., 81, 480 (1980)

16) R. L. Hilderbrandt and Q. Shen, J. Phys. Chem., 86, 587 (1982)

17) R. C. Loyd, S. N. Mathur and M. D. Harmony, J. Mol. Spectrosc., 72, 359 (1978)

18) J. R. Durig, Y. S. Li and L. A. Carreira, J. Chem. Phys., 57, 1896 (1972)

19) H. J. Geise and F. C. Mijlhoff, Rec. Trav. Chim., 90, 577 (1971)

20) H. Kim and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 51, 1815 (1969)

21) A. Kh. Mamleev, L. N. Gunderova and N. M. Pozdeev, J. Struct. Chem. (Engl. Transl.), 19, 642 (1978)

22) C. A. Tolman, Dissertation, University of California, Berkeley (1964)

23) Chemical Abstracts 71, 75958t (1969)

24) T. Schauwecker, Staatsexamensarbeit, Universität Ulm (1978)

25) Q. Shen, R. L. Hilderbrandt and V. S. Mastryukov, J. Mol. Struct., 54, 121 (1979)

26) V. S. Mastryukov, A. V. Golubinskii, E. G. Atavin, L. V. Vilkov, B. N. Cyvin and S. J. Cyvin, Zh. Srukt. Khim., 20, 726 (1979)

27) J. R. Durig, W. J. Lafferty and V. F. Kalasinsky, J. Phys. Chem., 80, 1199 (1976)

28) M. Dakkouri, Universität Ulm, pers. Mitteilung

29) M. Dakkouri, Fourth European Microwave Spectroscopy Conference, Tübingen (1977)

30) E. C. Thomas and V. W. Laurie, J. Chem. Phys., 51, 4327 (1969)

31) W. Caminati, H. Oberhammer, G. Pfafferott, R. R. Filgueira and C. H. Gomez, J. Mol. Spectrosc., 105 (1984) in press

32) M. D. Harmony, Tenth Austin Symposium on Molecular Structure, Austin/Texas (1984)

33) H. Oberhammer and R. Schmutzler, Veröffentlichung in Vorbereitung

34) H. J. Geise, W. J. Adams and L. S. Bartell, Tetrahedron, 25, 3045 (1969)

35) A. Almenningen, H. M. Seip and T. Willadsen, Acta Chem. Scand., 23, 2748 (1969)

36) Z. Nahlovska, B. Nahlovsky and H. M. Seip, Acta Chem. Scand., 23, 3534 (1969)

37) A. Kh. Mamleev and N. M. Pozdeev, Zh. Strukt. Khim., 10, 747 (1969)

38) A. Kh. Mamleev and N. M. Pozdeev, Zh. Strukt. Khim., 20, 949 (1979) (engl.)

39) V. A. Naumov, V. N. Semashko and S. A. Shaidulin, Zh. Strukt. Khim., 14, 595 (1973); (555 engl.)

40) J. L. Alonso, J. Mol. Struct., 73, 71 (1981)

41) Z. Nahlovska, B. Nahlovsky and H. M. Seip, Acta Chem. Scand., 24, 1903 (1970)

42) A. Kh. Mamleev, N. N. Magdesieva and N. M. Pozdeev, Zh. Strukt. Khim., 11, 1124 (1970)

43) A. Kh. Mamleev and N. M. Pozdeev and N. N. Magdesieva, J. Mol. Struct., 33, 211 (1976)

44) M. v. Carlowitz, Dissertation, Tübingen (1982)

45) M. G. Kim, Master's Thesis, The University of Texas at Austin (1983)

46) H. Preuss, Quantentheoretische Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim, Band I (1963), II (1965), III (1967)

47) P. Pulay, Mol. Phys., 17, 197 (1963)

48) P. Pulay, Mol. Phys., 18, 473 (1970)

49) S. H. Bauer, Diffraction of Electrons by Gases, in D. Henderson (Editor), Physical Chemistry An Advanced Treatise, Vol. IV, 741 - 805, Academic Press, New York / London, 1970

50) M. Davis, Electron Diffraction in Gases, Marcel Dekker, New York (1971)

51) I. Hargittai, Z. Chem., 20, 248 (1980)

52) I. Hargittai, Z. Chem., 20, 406 (1980)

53) N. S. Chiu, H. L. Sellers, L. Schäfer and K. Kohata, J. Am. Chem. Soc., 101, 5883 (1979)

54) D. Christen, Dissertation, Tübingen (1982)

55) D. L. Hildenbrand, G. C. Sinke, R. A. McDonald, W. R. Kramer and D. R. Stull, J. Chem. Phys., 31, 650 (1959)

56) J. C. Evans and J. C. Wahr, J. Chem. Phys., 31, 655 (1959)

57) J. P. Mc. Cullough, D. R. Douslin, W. N. Hubbard, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, F. R. Frow, J. P. Dawson and G. Waddington, J. Am. Chem. Soc., 81, 5884 (1959)

58) K. S. Pitzer and W. E. Donath, J. Am. Chem. Soc., 81, 3213 (1959)

59) R. W. Baldock and A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. (B), 1470 (1968)

60) P. J. Krueger and J. Jan, Canad. J. Chem., 48, 3236 (1970)

61) T. S. Khoan, Yu. A. Pentin and A. A. Ivlev, Opt. Spektrosk. 35, 616 (1973); (engl)

62) G. Schrem, Dissertation, Tübingen (1983)

63) J. B. Lambert and W. L. Oliver, Jr., J. Am. Chem. Soc., 91, 7774 (1969)

64) J. B. Lambert, J. J. Papay, E. S. Magyar and M. K. Neuberg, J. Am. Chem. Soc., 95, 4458 (1973)

65) E. Breuer and D. Melumad, J. Org. Chem., 38, 1601 (1973)

66) J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf and E. S. Magyar, J. Am. Chem. Soc., 96, 6112 (1974)

67) Y. Infarnet, J. Bogner, J.-C. Duplan, J. Dellmau et J. Huet, Bull. Soc. Chim. France, 137 (1976)

68) P. Rademacher, H.-P. Koopmann, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 3041, Westdeutscher Verlag (1981)

69) R. O. Duthaler, K. L. Williamson, D. D. Giannini, W. H. Bearden and J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 99, 8406 (1977)

70) W. Caminati, Universita di Bologna, persönliche Mitteilung

71) A. Colligiani, R. Ambrosetti and R. Angelone, J. Chem. Phys., 52, 5022 (1970)

72) K. Yoshikawa, M. Hashimoto, I. Morishima, J. Am. Chem. Soc., 96, 288 (1974)

73) S. H. Gerson, S. D. Worley, N. Bodor, J. J. Kaminski and T. W. Flechtner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 13, 421 (1978)

74) V. Madison, Biopolymers 16, 2671 (1977)

75) E. Westhof and M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc., 105, 970 (1983)

76) P. Pulay, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 50, 299 (1979)

77) P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang and J. E. Boggs, J. Am. Chem. Soc., 101, 2550 (1979)

78) R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 54, 724 (1971)

79) H. Oberhammer and J.E. Boggs, J. Mol. Struct., 55, 283 (1979)

80) W. J. Hehre and W. A. Lathan, J. Chem. Phys., 56, 5255 (1972)

81) P. Pulay, University of Arkansas at Fayetteville, persönliche Mitteilung

82) T. Jonvik and J. E. Boggs, J. Mol. Struct., 105, 201 (1983)

83) P. C. Hariharan and J. A. Pople, Theoret. Chim. Acta, 28, 213 (1973)

84) D. Cremer, Universität Köln, persönliche Mitteilung

85) H. Oberhammer, J. Chem. Phys., 69, 468 (1978)

86) J. B. Lambert, W. L. Oliver, Jr. and B. S. Packard, J. Am. Chem. Soc., 93, 933 (1971)

87) N. D. Chizhikova, O. S. Anisimova, Yu. A. Pentin and L. G. Yudin, Zh. Strukt. Khim., 10, 613 (1969) (engl.)

88) J. M. Lehn and J. Wagner, Tetrahedron, 26, 4227 (1970)

89) F. Graefe and R. E. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 80, 3939 (1958)

90) W. Zeil, J. Haase und L. Wegmann, Z. Instr., 74, 84 (1966)

91) D. Käß, Dissertation, Tübingen (1978)

92) K. Fukushima and H. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1740 (1983)

93) D. W. Larsen and B. A. Soltz, J. Phys. Chem., 81, 1956 (1977)

94) T. R. Simpson, Jr., J. Cymerman Craig and W. D. Kumler, J. Pharm. Sci., 56, 708 (1967)

95) W. Schwotzer, W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta, 60, 1501 (1977)

96) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955)

97) B. Bak, S. Skaarup, J. Mol. Struct., 10, 385 (1971)

98) H. Günther, G. Schrem, H. Oberhammer, J. Mol. Spectrosc., 104, 152 (1984)

99) G. Gundersen, D. W. H. Rankin, Acta Chem. Scand., A 37, 865 (1983)

100) A. G. Robiette, T. R. Borgers and H. L. Strauss, Mol. Phys., 42, 1519 (1981)

101) D. Cremer, O. V. Dorofeeva and V. S. Mastryukov, J. Mol. Struct., 75, 225 (1981)

102) P. N. Skancke, G. Fogarasi and J. E. Boggs, J. Mol. Struct., 62, 259 (1980)

LEBENSLAUF

Ich, Gregor Pfafferott, wurde am 28.3.1953 als viertes Kind der Eheleute Heinrich Pfafferott und Regina Pfafferott, geborene Schelte, in Berlin geboren. Mein Vater war der Leiter der von meinem Großvater gegründeten Seifenfabrik Anton Schelte, meine Mutter hatte Volkswirtschaft studiert, war jedoch nicht beruflich tätig. Von 1959 bis 1961 besuchte ich die Dritte Grundschule in Berlin Reinickendorf. Nach unserem Umzug nach Ingolstadt ging ich dort noch zwei Jahre auf die St.-Moritz-Schule und war danach Schüler des Reuchlin-Gymnasiums, wo ich 1972 das Abitur ablegte. Im Wintersemester 1972/1973 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Chemie. Während des Wintersemesters 1974/1975 sowie des Sommersemesters 1975 war ich Mitglied des Tübinger Studentenparlaments. Am 30. September 1975 bestand ich das Vordiplom und am 1. Oktober 1981 erhielt ich das Diplom. Von Oktober 1981 bis Juni 1984 fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Oberhammer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen eine Dissertation über das Thema "Bestimmung der Molekülstrukturen von Pyrrolidin, N-Chlor- und N-Methylpyrrolidin, ab initio Rechnung und Elektronenbeugung an Gasen" an. Im Rahmen meiner Doktorarbeit war ich ab September 1982 für ein Jahr für Forschungszwecke an der University of Texas at Austin tätig. Seit November 1982 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter bei der Universität Tübingen beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:
E. Bayer, J. E. Boggs, W. Braun, D. Christen, G. Fogarasi, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, Pracht, P. Pulay, W. Rüdorff, F. F. Seelig, J. Strähle, H. Suhr, W. Winter, W. Zeil.

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791